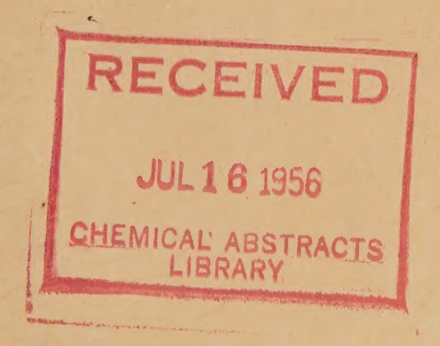
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 4
АПРЕЛЬ

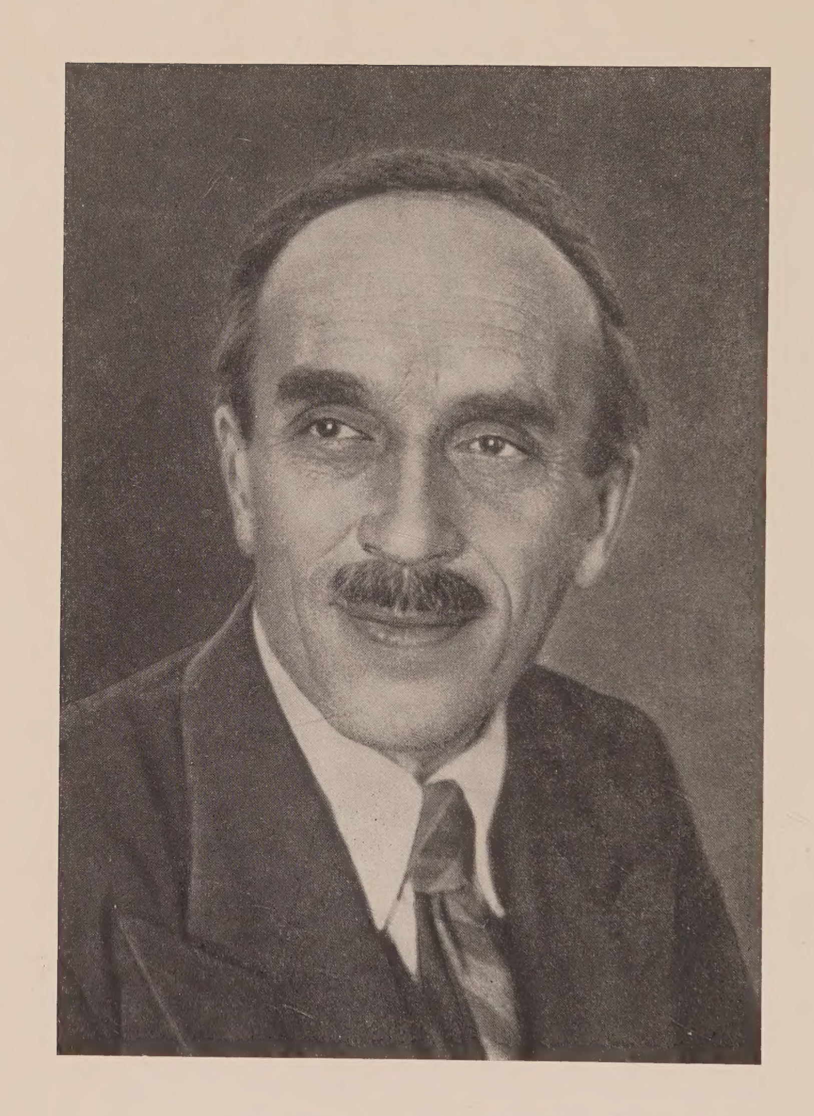
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-02696 Подписано к печати 28.IV. 1956 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,96 + 2 вкл. Уч.-изд. листов 11,6. Заказ 200. Тираж 3750 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10





НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ
СЕМЕНОВ

Дорогой и глубокоуважаемый Николай Николаевич!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас в день славного шестидесятилетия и сорокалетия научной, педагогической и научно-организационной деятельности.

С Вашим именем прочно связаны выдающиеся открытия в области цепных химических реакций и процессов горения, взрыва и распространения пламени. Мы приветствуем в Вашем лице также многолетнего и инициативного директора ведущего Института Отделения — Института химической физики АН СССР.

Желаем Вам, дорогой Николай Николаевич, дальнейших крупных успехов во всех областях Вашей деятельности, здоровья и неиссякаемой творческой активности.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ АЦЕТИЛА

Процессы окисления молекулярным кислородом принадлежат к химическим реакциям, имеющим сложный механизм. Именно для этого класса реакций А. Н. Бах и К. Энглер в особенно четкой форме развили представление о важнейшей роли промежуточных продуктов и промежуточных стадий в осуществлении процесса химического превращения. Новый этап в развитии теории окислительных процессов связан с возникновением представления о цепном механизме этих реакций. Н. Н. Семеновым была сформулирована теория вырожденных разветвлений, согласно которой образовавшиеся в ходе реакции перекисные соединения, время от времени распадаясь на радикалы, дают начало новым цепям окисления. Эта теория позволяет понять медленный автоускоряющийся характер протекания процессов окисления органических веществ молекулярным кислородом.

Наряду с этим несомненно заслуживают внимания случаи непосредственного окисления вещества перекисью, т. е. связанным кислородом. Подобные процессы могут осуществляться как в системах, в которых идет окисление молекулярным кислородом, а перекись образуется в качестве промежуточного продукта, так и в специальных случаях, когда молекулярный кислород вообще отсутствует. Выяснение кинетики и механизма такого рода процессов представляет значительный научный и практический интерес.

В настоящей работе рассматриваются результаты проведенного нами изучения кинетики окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила. При выборе объекта исследования мы руководствовались следующими соображениями: а) реакция взаимодействия альдегидов и ацильных гидроперекисей является, как известно, одной из стадий сложного процесса окисления альдегидов молекулярным кислородом; б) система альдегид— гидроперекись сама по себе служит удобной моделью для изучения кинетических особенностей и механизма окисления связанным кислородом, ввиду сравнительной легкости протекания этого процесса и небольшого числа исходных веществ и конечных продуктов.

Методика эксперимента

Гидроперекись ацетила приготовлялась по способу Данса и Фрея [1] из высококонцентрированной перекиси водорода и уксусного ангидрида. Содержание гидроперекиси в продукте синтеза составляло 70—82%, остальная часть приходилась на уксусную кислоту. Продукт хранился в сосуде с притертой пробкой при температуре сухого льда (—78°). Установлено, что при таком способе хранения гидроперекись ацетила не разлагается заметным образом в течение нескольких месяцев. Для приготовления раствора ацетальдегида продажный альдегид сушился над хлористым кальцием и перегонялся в струе азота в сосуд с растворителем. Каждый раз использовался свежеприготовленный раствор. Растворители

предварительно дважды перегонялись на ректификационной колонке. Цилиндрические реакционные сосуды (диаметр 15 *мм*, высота 140 *мм*) были снабжены притертыми пробками и отростками, через которые подводился азот (для создания инертной атмосферы). В диапазоне температур 0÷—40° термостатом служил дьюаровский сосуд с ацетоном, охлаждаемым небольшими порциями сухого льда; точность термостатирования составляла ±0,3°. В интервале 15—40° использовался термостат типа ультратермостата Хепплера с точностью ±0,03°. Для проведения опытов при 0° реакционный сосуд погружался в дьюаровский сосуд, наполненный тающим льдом.

Перед проведением серии опытов приготавливались запасные растворы ацетальдегида и гидроперекиси ацетила. В реакционный сосуд, погруженный в термостат, вводилось определенное количество (обычно 10 *мл*) раствора ацетальдегида. После того как раствор принял температуру термостата, с ним смешивалось отмеренное количество (обычно 1—2 *мл*) раствора гидроперекиси ацетила, также доведенного до температуры термостата. Момент смешения фиксировался как начало реакции. Пробы для проведения химического анализа отбирались тонкостенной пипеткой объемом в 0,36 *мл*. Концентрация гидроперекиси ацетила и перекисного продукта определялась по методу Кагана и Любарского. Ацетальдегид анализировался титрованием соляной кислоты, выделяемой альдегидом из солянокислого гидроксиламина. Концентрация уксусной кислоты определялась по специально разработанной методике. В опытах с искусственными смесями выяснилось, что если отбирать пробы в воду, окисление альдегида гидроперекисью продолжается и во время анализа. Это приводит к завышению концентрации уксусной кислоты. Мы отбирали пробы не в воду, а в раствор иодистого калия. При этом перекись, выделяя иод, сразу же разрушалась, и реакция окисления альдегида прекратилась. Прибавив из микробюретки определенное количество титрованного раствора серной кислоты, мы титровали иод раствором тиосульфата, а затем определяли общую сумму кислоты титрованием щелочью с фенолфталеином.

Из уравнения аналитической реакции:

$$CH_3COOOH + 2KJ + H_2SO_4 = CH_3COOH + J_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

и из условия, что общее количество кислоты равно количеству щелочи, пошедшей на титрование, легко определяется количество уксусной кислоты, отобранное из реакционного сосуда:

$$(CH_3CHOH) = (OH^-)_{титр} - (H_2SO_4) + (CH_3COOOH).$$

Здесь (CH_3COOH) — количество уксусной кислоты в пробе; $(OH^-)^{титр}$ — количество щелочи, пошедшей на титрование: $(CH_3COOOH))$ — количество гидроперекиси ацетила в пробе (все величины выражены в единицах объема растворов одинаковой нормальности).

Теоретические и экспериментальные кинетические закономерности реакции

Известно, что реакции окисления альдегидов гидроперекисям и ацилов приводят к образованию карбоновых кислот:

$$RCHO + RCOOOH \rightarrow 2RCOHH. \quad (1)$$

Рядом авторов (Каган и Любарский [2, 3], Боун и Вильямсон [4], Мервейн и Бодендорф [5]), изучавших эти реакции, было констатировано образование, а затем исчезновение в ходе процесса окисления нового перекисного соединения, находящегося в равновесии с исходными ве-

ществами. Считая это соединение промежуточным продуктом, они приняли следующую схему реакции:

$$\mathrm{RCHO + RCOOOH} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{Y} \xrightarrow{k_3} \mathrm{2RCOOH}, \tag{2}$$

где Y — промежуточная перекись; k_1, k_2, k_3 — константы скорости.

Однако отмеченное поведение перекисного продукта само по себе не может служить однозначным доказательством механизма [2]. Образование, а затем распад нового соединения могут быть объяснены и с точки зрения совершенно иного механизма, когда кислота образуется непосредственно из альдегида и гидроперекиси и новый перекисный продукт является не промежуточным, а побочным:

$$\begin{cases} \mathrm{RCHO + RCOOOH} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{Y}; \\ \mathrm{RCHO + RCOOOH} \xrightarrow{k_3} \mathrm{2RCOOH}. \end{cases} \tag{3}$$

Эта вторая возможность протекания реакции осталась вне поля зрения авторов упомянутых статей, хотя их опытные данные одинаково хорошо согласуются с обоими механизмами (2) и (3). Таким образом, весьма правдоподобное предположение о стадийном механизме процесса не было подкреплено должными экспериментальными доказательствами.

Поскольку, однако, механизмы (2) и (3) принципиально отличаются друг от друга, можно было ожидать, что кинетика процесса также будет различной. Нами было выполнено теоретическое рассмотрение характера кинетических закономерностей, соответствующих механизмам (2) и (3), с целью установления тех их различий, которые дали бы возможность выбора между этими двумя альтернативными схемами превращения. Наиболее простой путь для подобного рассмотрения заключался в том, чтобы предположить для кинетики отдельных стадий законы реакций простого типа (1-го и 2-го порядка). Сопоставление результатов теоретического анализа с опытом вполне оправдывает это предположение.

Механизмам (2) и (3) соответствуют следующие системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(\mathrm{CH_3COOOH}) = \frac{d}{dt}(\mathrm{CH_3CHO}) = -k_1(\mathrm{CH_3COOOH})(\mathrm{CH_3CHO}) + k_2(\mathrm{Y}); \\ \frac{d}{dt}(\mathrm{Y}) = k_1(\mathrm{CH_3COOOH})(\mathrm{CH_3CHO}) - (k_2 + k_3)(\mathrm{Y}); \\ \frac{d}{dt}(\mathrm{CH_3COOH}) = 2k_3(\mathrm{Y}). \end{cases} \tag{4}$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(\mathrm{CH_3COOOH}) = \frac{d}{dt}(\mathrm{CH_3CHO}) = -(k_1 + k_3)(\mathrm{CH_3CHO})(\mathrm{CH_3COOOH}) + k_2(\mathrm{Y}); \\ \frac{d}{dt}(\mathrm{Y}) = k_1(\mathrm{CH_3COOOH})(\mathrm{CH_3CHO}) - k_2(\mathrm{Y}); \\ \frac{d}{dt}(\mathrm{CH_3COOH}) = 2k_3(\mathrm{CH_3COOOH})(\mathrm{CH_3CHO}). \end{cases} \tag{5}$$

Эти уравнения не удается проинтегрировать точно, так как они не являются линейными. Приближенное решение можно получить в предположении, что одно из исходных веществ (альдегид) взято в избытке по отношению к другому (гидроперекиси). В этом случае уравнения приводятся к линейным и решения получаются в следующем виде:

а) в случае механизма (2)

$$x = \frac{1}{m_2 - m_1}\left\{(m_2 - \alpha)\, e^{-m_1\tau} - (m_1 - \alpha)\, e^{-m_2\tau}\right\}. \tag{6}$$

$$y = \frac{\alpha}{m_2 - m_1}\{e^{-m_1\tau} - e^{-m_2\tau}\}. \quad (7)$$

$$z = 1 - \frac{1}{m_2 - m_1}\left\{m_2 e^{-m_1\tau} - m_1 e^{-m_2\tau}\right\}. \quad (8)$$

б) в случае механизма (3)

$$x = \frac{1}{l_2 - l_1}\left\{(1 - l_1)e^{-l_1\tau} - (1 - l_2)e^{-l_2\tau}\right\}. \quad (9)$$

$$y = \frac{\alpha}{l^2 - l_1}\left\{e^{-l_1\tau} - e^{-l_2\tau}\right\}. \quad (10)$$

$$z = 1 - \frac{1}{l_2 - l_1}\left\{(l_2 - \gamma)e^{-l_1\tau} - (l_1 - \gamma)e^{-l_2\tau}\right\}, \quad (11)$$

где x, y, z — относительные концентрации компонентов (по отношению к начальной концентрации гидроперекиси ацетила):

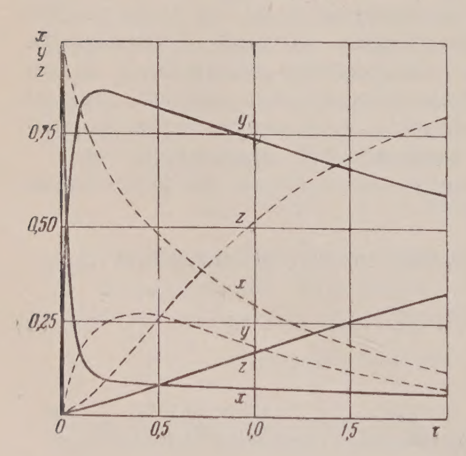
$$x = \frac{(CH_3COOOH)}{(CH_3COOOH)_0}; \quad y = \frac{(Y)}{(CH_3COOOH)_0}; \quad z = \frac{(CH_3COOH)}{2(CH_3COOOH)_0}; \quad (12)$$

величины α, β, γ и τ определяются выражениями:

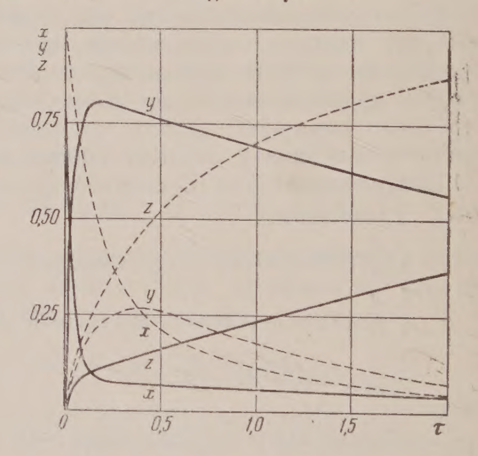
$$\alpha = \frac{k_1}{k_2}(CH_3CHO)_0; \quad \beta = \frac{k_3}{k_2}; \quad \gamma = \frac{k_3}{k_2}(CH_3CHO)_0; \quad \tau = k_2 t; \quad (13)$$

$-m_1, -m_2$, $-l_1$ и $-l_2$ являются корнями характеристических уравнений

$$m^2 + (1 + \alpha + \beta)m + \alpha\beta = 0 \text{ и } l^2 + (1 + \alpha + \gamma)l + \gamma = 0.$$



Фиг. 1. Теоретические кинетические кривые, соответствующие механизму (2), построенные по формулам (4), (5) и (6); x, y, z — относительные концентрации гидроперекиси ацетила, промежуточной перекиси и уксусной кислоты соответственно. Кривые проведены при следующих значениях параметров: —— при $\alpha = 10, \beta = 0{,}1$; — — — — при $\alpha = 1$, $\beta = 1$



Фиг. 2. Теоретические кинетические кривые, соответствующие механизму (3), построенные по формулам (7), (8) и (9); x, y, z — относительные концентрации гидроперекиси ацетила побочного перекисного продукта и уксусной кислоты соответственно. Кривые проведены при следующих значениях параметров: —— при $\alpha = 10, \gamma = 1$; — — — — при $\alpha = 1$, $\gamma = 1$

На фиг. 1 и 2 представлены в качестве примера теоретические кинетические кривые, проведенные по уравнениям (6)—(8) и, соответственно, (9)—(11) при определенных значениях параметров α, β и γ [и, следовательно, при определенных соотношениях между константами k_1, k_2 и k_3 и концен-

трацией $(CH_3CHO)_0$]. Как видно из фиг. 1 и 2, кинетические кривые гидроперекиси ацетила и перекисного (промежуточного или побочного) продукта качественно одинаковы в обоих случаях. Качественное различие в форме кинетических кривых имеется лишь для конечного продукта — уксусной кислоты. В случае механизма (3) кислота накапливается по кривой простого типа. В случае стадийного механизма (2) кинетическая кривая конечного продукта имеет автокаталитическую форму. Перегиб кривой, как легко показать расчетом, происходит в момент, когда достигнуто не более 26% превращения.

С кривыми накопления кислоты совпадают кинетические кривые убыли суммы активного кислорода, т. е. кислорода, находящегося как в виде гидроперекиси, так и в виде перекисного продукта, что следует из стехиометрических уравнений (2) и (3) как результат сведения баланса. Сравнение кинетических кривых фиг. 1 и 2 приводит к выводу, что выбор между механизмами (2) и (3) может быть сделан только на основании изучения кинетики образования уксусной кислоты или кинетики убыли суммы активного кислорода.

Интересно отметить, что в работах, посвященных окислению альдегидов гидроперекисями, кинетика образования кислоты почти не изучена. В работе Боуна и Вильямсона [4] приведены данные по убыли суммы активного кислорода в реакции взаимодействия ацетальдегида с гидроперекисью ацетила. Авторы поддерживают представление о промежуточной стадии [механизм (2)]. К сожалению, недостаточное количество экспериментальных точек не позволяет детально проследить ход кривой, и расход суммы активного кислорода представлен на графиках кривой простого типа. Виттих и Пипер [6] изучали кинетику накопления бензойной кислоты и расхода гидроперекиси бензоила в реакции окисления бензальдегида. Кинетические кривые, приведенные в статье, представляют собой кривые простого типа. Отсутствие экспериментальных точек на кинетических кривых не позволяет, однако, судить о том, насколько надежно установлена их форма. Таким образом, приводимые упомянутыми авторами опытные данные скорее соответствуют механизму (3), хотя они и считают, что реакция протекает по стадийному механизму (2).

Следовательно, вопрос о механизме реакции и о роли в нем перекисного соединения, по сути дела, оставался нерешенным. Поэтому особое внимание было обращено нами на изучение кинетики образования уксусной кислоты. Опыты были поставлены при температурах, близких к комнатной, в толуольных растворах. Большинство опытов проведено при 8—15-кратном избытке альдегида по отношению к гидроперекиси, т. е. в условиях, когда применимы уравнения (6)—(11).

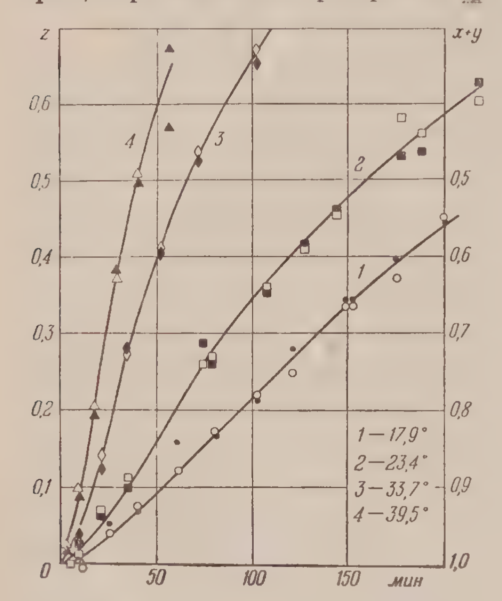
На фиг. 3, 4 приведены результаты изучения кинетики накопления уксусной кислоты и кинетики уменьшения суммарной концентрации гидроперекиси ацетила и перекисного продукта (т. е. общей суммы активного кислорода). Из приведенных кривых видно, что экспериментальные точки, характеризующие обе зависимости, хорошо совпадают друг с другом. Такое совпадение обеих зависимостей позволяет использовать для построения одной и той же кинетической кривой две серии опытных данных, полученных независимо друг от друга. Это дает возможность более тщательно установить форму кинетической кривой.

Как видно из фиг. 4, накопление уксусной кислоты происходит с начальным ускорением. Следовательно, качественное рассмотрение кривых образования кислоты свидетельствует в пользу механизма (2). Кривые на фиг. 3 и 4 проведены по уравнению (8). Совмещение кривых с экспериментальными точками достигалось подбором параметров α, β и k_2. Параметр k_2 вычислялся в результате простого преобразования кинетических кривых изменением масштаба оси времени. Таким образом, параметр k_2 не влияет на форму кривой. Параметр $\alpha = \frac{k_1}{k_2}(CH_3CHO)_0 - \frac{(CH_3CHO)_0}{K}$

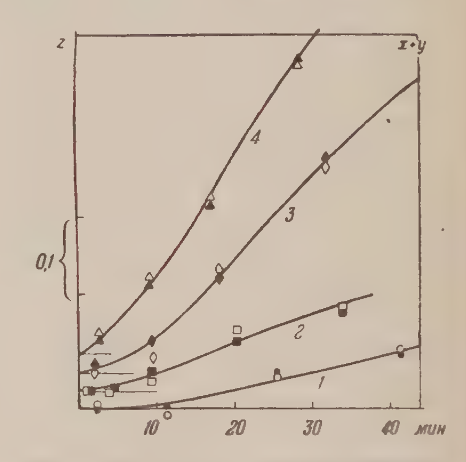
зависит от начальной концентрации ацетальдегида и величины константы равновесия. Последняя была определена в независимых опытах (см. ниже). Поэтому параметр α был известен заранее. Параметр β находился подбором такого его значения, при котором достигалось удовлетворительное совпадение экспериментальных точек с теоретической кривой.

В табл. 1 приведены значения параметров для всех четырех опытов этой серии, проведенных при разных температурах.

Данные табл. 1 можно использовать также для того, чтобы при помощи уравнения (5) построить теоретические кривые промежуточного продукта. Эти кривые по-



Фиг. 3. Кинетика накопления кислоты (шкала слева, черные значки) и убыли общей суммы перекиси (шкала справа, белые значки) в толуольном растворе. Начальные концентрации: альдегида —1,29 *мол*, гидроперекиси — 0,10 *мол*. Кривые проведены по уравнению (6).



Фиг. 4. Начальные участки кинетических кривых, приведенных на фиг. 3 Кривые сдвинуты друг относительно друга по оси ординат и показан масштаб измерения доли превращения. Нумерация кривых и обозначения соответствуют фиг. 3

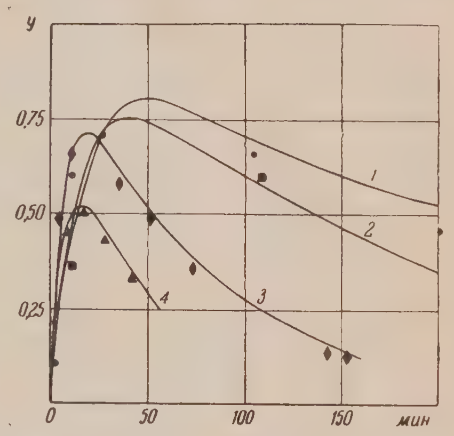
казаны на фиг. 5. Точки, расположенные на кривых, — это данные специальных определений концентрации промежуточного продукта в соответствующих опытах; они не были использованы для построения кривых. Во всех случаях наблюдается вполне удовлетворительное совпадение этих экспериментальных точек с теоретическими кривыми. Этот результат является количественным доказательством правильности механизма (2).

Таблица 1

№ опыта	Температура в °C	α	β	$k_2 \cdot 10^4$ в $сек^{-1}$
1	17,9	12,0	0,6	0,99
2	23,4	9,8	0,8	1,1
3	33,7	7,1	0,9	2,6
4	39,5	5,8	1,1	3,8

Таким образом, качественный вид кинетической кривой накопления кислоты (ускорение в начале), совпадение экспериментальных точек с теоретическими кривыми образования кислоты и возможность по кинетике накопления конечного продукта предвычислить текущие концентрации промежуточного продукта позволяют решить вопрос о механизме реакции. Можно считать установленным, что реакция окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила протекает стадийно, путем образования и последующего распада промежуточного перекисного соединения, т. е. в соответствии с механизмом (2). Используя параметры, приведенные в табл. 1, при помощи соотношений (13), можно оценить константы скорости

k_1 и k_3 для каждой температуры. Константы скорости, найденные таким способом, в отдельных сериях опытов хорошо подчиняются закону Аррениуса $k = ae^{-E/RT}$, но варьируют от серии к серии. Недостаточно хорошая воспроизводимость величины скорости реакции отмечалась и другими авторами, изучавшими окисление ацильными гидроперекисями [7]. В частности, иногда реакция образования кислоты оказывается заторможенной настолько, что практически реализуется только первая стадия. Предэкспоненциальные множители на несколько порядков меньше обычно принимаемых значений 10^{11} *л/мол·сек* или 10^{13} сек$^{-1}$ ($a_1 \sim 10^2 - 10^5$ *л/мол·сек*, $a_2 \sim 10^5 - 10^8$ сек$^{-1}$, $a_3 \sim 10^8$ сек$^{-1}$), что не позволяет трактовать их в рамках обычной теории столкновений для бимолекулярных реакций или как частоту колебаний по связям в случае мономолекулярных реакций. Кроме того, энергии активации отдельных стадий [$E_1 \sim 7, E_2 \sim 13, E_3 \sim 17$ *ккал/моль*] в несколько раз меньше значений, характерных для реакций между насыщенными молекулами (несколько десятков больших калорий [8]).



Фиг. 5. Теоретические кинетические кривые промежуточного продукта, построенные по уравнению (5) с параметрами, приведенными в табл. 1. Точки на кривых — результаты определения концентрации промежуточного продукта; они не использовались при построении кривых. Нумерация кривых и обозначения экспериментальных точек соответствуют фиг.3 и 4

Повидимому, следует предположить, что детальный механизм изучаемой нами реакции сложнее, чем это представлено в брутто-схеме (2). Возможно, что реакция является цепной. В этом случае, как известно, константы скорости, определяемые экспериментально, могут быть сложным образом связаны с константами элементарных процессов. Поэтому и предэкспоненциальные множители и энергии активации, представляя собой комбинации соответствующих характеристик элементарных стадий, могут существенно отличаться от стандартных значений*.

Следует, однако, еще раз подчеркнуть, что химический механизм (2) хорошо отражает кинетику брутто-реакции и приводит к выводам, с которыми согласуются полученные на опыте закономерности. Эти закономерности следующие:

1. Кинетика накопления уксусной кислоты и убыли суммы активного кислорода описывается уравнением (8), при этом точка перегиба наблюдается в области первой четверти глубины превращения.

2. Концентрация промежуточного продукта изменяется во времени в соответствии с уравнением (7). При этом тот факт, что в результате обработки данных по кинетике накопления конечного продукта удается предвычислить кинетические кривые промежуточного продукта, позволяет исключить возможное предположение о том, что перекисный продукт является все же побочным, а начальное ускорение кинетической кривой по кислоте обусловлено сложным механизмом ее образования из исходных веществ. Очевидно, что в этом случае отсутствовала бы корреляция между двумя указанными процессами.

3. Константы скорости подчиняются закону Аррениуса, причем температурный коэффициент реакции накопления кислоты больше, чем тем-

* Можно указать дополнительную возможную причину малой величины предэкспоненциального множителя для реакции образования промежуточного продукта - это малый стерический фактор (10^{-3}—10^{-5}), свойственный реакциям присоединения.

пературный коэффициент реакции образования промежуточной перекиси. На опыте наблюдается сильное температурное торможение второй стадии.

Таблица 2

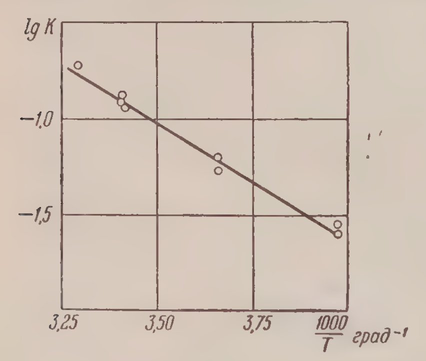
Температура в °С	Концентрации* в *мол/л*			*K* в *мол/л*
	$(CH_3CHO)_0$	$(CH_3COOOH)_0$	$(CH_3COOOH)_\infty$	
—20	0,0948	0,0313	0,0013	0,028
—20	0,330	0,436	0,0036	0,025
0,0	0,281	0,0370	0,0060	0,052
0,0	0,330	0,0475	0,0072	0,052
0,0	0,330	0,0436	0,0076	0,061
+19,3	0,281	0,0370	0,0122	0,128
+19,3	0,281	0,0370	0,0112	0,113
+20,1	0,330	0,0475	0,0139	0,122
+30,4	0,330	0,0436	0,0165	0,187

* Значения концентраций соответствуют температуре 20°. При вычислениях учитывалась зависимость плотности толуола от температуры.

Так, при низких температурах (—40—0°) уксусная кислота практически не образуется и реакция заключается лишь в установлении равновесия

$$CH_3CHO + CH_3COOOH \rightleftarrows Y.$$

4. Скорость реакции образования промежуточного продукта пропорциональна произведению концентраций гидроперекиси и альдегида. Первый порядок по гидроперекиси следует из применимости уравнений (6)—(8) для описания кинетики процесса. Так как альдегид в описанной выше серии опытов присутствовал в избытке, были поставлены специальные опыты с разбавлением. При изменении концентрации ацетальдегида в 6 раз бимолекулярная константа k_1 меняется только на 6%, что говорит о наличии первого порядка скорости и о концентрации альдегида. Повидимому, в данной реакции имеет место имитация сложной реакцией простых кинетических закономерностей.



Фиг. 6. Зависимость константы равновесия реакции образования промежуточного продукта от температуры

Мы получили также подтверждение высказанного другими авторами [2—4] предположения о наличии равновесия между промежуточной перекисью и исходными веществами. Константа равновесия определялась нами в тех опытах, где стадия образования уксусной кислоты заторможена. Опыты были проведены в толуольных растворах.

В табл. 2 приведены исходные данные и результаты вычисления константы равновесия по формуле:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{(CH_3CHO)_\infty (CH_3COOOH)_\infty}{(Y)_\infty} =$$

$$= \frac{(CH_3CHO)_0 - (CH_3COOOH)_0 + (CH_3COOOH)_\infty}{(CH_3COOOH)_0 - (CH_3COOOH)_\infty} \cdot (CH_3COOOH)_\infty,$$

где символами $(\ )_0$ обозначены начальные концентрации, а символами $(\ )_\infty$—концентрации в конце реакции (в состоянии равновесия).

Для логарифма константы равновесия наблюдается линейная зависимость от обратной температуры (фиг. 6), что позволяет написать следующее выражение для константы равновесия:

$$K = 1{,}6 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{5500}{RT}}\ \text{моль/л}.$$

Таким образом, образование промежуточного продукта протекает с выделением 5,5 *ккал/моль*. Оценка теплового эффекта реакции, исходя из средних энергий связей, приводит к следующим величинам для возможных структур промежуточной перекиси, предложенных в литературе:

I. Оксиэтилацетилперекись (Виланд [9], Каган и Любарский [2, 3]):

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \qquad Q_{выч} = -10\ \text{ккал/моль}).$$

II. α-Ацетооксиэтилгидроперекись (Боун и Вильямсон [4]):

$$CH_3-\underset{O-OH}{\overset{H}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \qquad Q_{выч} = -10\ \text{ккал/моль}.$$

III. Изоозонид (Виттих и Пипер [6]):

$$R-\underset{H}{C}\!\!<^{O-O}_{O}>\!\!\underset{OH}{C}-R \qquad Q_{выч} = -20\ \text{ккал/моль}.$$

Разумеется, погрешность подобного расчета велика, поэтому можно считать, что полученное на опыте значение—5,5 *ккал/моль* совпадает с теоретической оценкой.

ВЫВОДЫ

1. На основании сравнения теоретических и экспериментальных кинетических закономерностей показано, что окисление ацетальдегида гидроперекисью ацетила протекает в две стадии:

а) обратимое образование промежуточного перекисного соединения:

$$CH_3CHO + CH_3COOOH \rightleftarrows Y.$$

б) распад промежуточного соединения в конечный продукт—уксусную кислоту:

$$Y \rightarrow 2CH_3COOOH.$$

2. Изучено равновесие в обратимой реакции образования промежуточного продукта и показано, что реакция экзотермична и ее тепловой эффект равен 5,5 *ккал/моль*.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
24. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. d'Ans, W. Frey, Ber. 45, 1846 (1912).
2. М. Я. Каган и Г. Д. Любарский, ЖФХ 6, 536 (1935).
3. G. Lubarsky, M. Kagan, Acta Phys.-Chim. URSS 2, 665 (1935).
4. C. E. N. Bawn, J. B. Williamson, Trans. Faraday Soc. 47, 721 (1951).
5. H. Meerwein, K. Bodendorf (K. Bodendorf, Diss. Königsberg, 1928). Цитируется по И. Губен, Методы органической химии, 3, вып. 3, М., 1935, 33.
6. G. Wittig, G. Pieper, Ann. 546, 142 (1940).
7. И. Губен, Методы органической химии, 3, вып. 3, М., ГТТИ, 1935, 32.
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
9. H. Wieland, D. Richter, Ann. 495, 284 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ, А. Н. ТЕРЕНИН и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ АЦЕТИЛА

Физические методы исследования еще недостаточно используются при изучении процессов жидкофазного окисления молекулярным кислородом и до сих пор не применялись для изучения реакций окисления перекисями (т. е. одной из стадий процесса окисления молекулярным кислородом). Между тем химический анализ и идентификация индивидуальных перекисных соединений, принимающих участие в этих сложных по своему механизму процессах, представляют собой трудную задачу и не всегда удаются. Несомненно, что это обстоятельство является одной из причин недостаточной изученности химизма процессов окисления. Неудивительно поэтому появление работ, целью которых является разработка физических методов анализа и идентификации перекисных соединений, например спектроскопических [1—3] и полярографических [4]. Именно с этой целью в последние годы стали систематически изучаться инфракрасные спектры перекисей и гидроперекисей. Были получены инфракрасные спектры нескольких десятков перекисных соединений различных классов [1, 2, 5, 8, 9]. Полученные результаты использованы при изучении реакций фотохимического [9, 10] и термического [3] окисления альдегидов молекулярным кислородом, где были обнаружены промежуточные продукты — гидроперекиси — и изучена кинетика их образования и расходования.

В спектрах всех перекисных соединений обнаружены полосы поглощения в интервале частот 800—900 $см^{-1}$. Эти полосы были приписаны валентным колебаниям перекисной связи —O—O—. Теоретически такая идентификация не является хорошо обоснованной, так как колебание по перекисной связи нехарактеристично [2, 8, 11]. Кроме того, в указанном интервале могут проявляться и другие колебания (деформационные колебания группы CH_3, колебания молекулы как целого и др.). Действительно, в спектрах многих перекисей имеется по нескольку полос в области 800—900 $см^{-1}$.

С другой стороны, указанные полосы присутствуют в спектрах всех исследованных к настоящему времени перекисных соединений. Повидимому, следует заключить, что наличие полосы поглощения в области 800—900 $см^{-1}$ является отличительной особенностью перекисных соединений. В колебании, соответствующем этой полосе, участвует не только связь —O—O—, но и соседние связи, поэтому положение полосы поглощения варьирует (в пределах 100—120 $см^{-1}$) в зависимости от строения перекисного соединения.

Мы обратились к спектроскопической методике с целью выяснения ее возможностей для изучения процессов окисления перекисями. В качестве объекта исследования нами была выбрана реакция окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила; при этом мы руководствовались следующими соображениями:

а) реакция взаимодействия альдегидов и ацильных гидроперекисей является, как известно, одной из стадий сложного процесса окисления альдегидов молекулярным кислородом;

б) в результате работ ряда советских и зарубежных исследователей [12—14] установлено, что выбранная нами реакция протекает стадийно, путем обратимого образования и последующего распада промежуточного перекисного соединения (Y):

$$CH_3CHO + CH_3COOOH \rightleftarrows Y \rightarrow 2CH_3COOH;$$

в) инфракрасные спектры исходных веществ и конечных продуктов сравнительно просты и хорошо известны в литературе.

Особый интерес представляло изучение при помощи инфракрасной спектроскопии промежуточной стадии и промежуточного продукта реакции. При этом отмеченное выше различие в положении полосы поглощения связи — O — O — в разных соединениях рассматривалось нами как благоприятное обстоятельство, так как именно такое различие могло обеспечить отчетливое спектроскопическое обнаружение промежуточного перекисного продукта в присутствии исходной гидроперекиси. Отметим, что решение подобной задачи химическими методами во многих случаях невозможно, поскольку в большинстве случаев исходная и промежуточная перекиси имеют одинаковые химические свойства. Не исключено поэтому, что многие реакции этого рода, считающиеся простыми, на самом деле являются стадийными.

В кинетических опытах [12—14] было установлено, что промежуточная перекись является продуктом эквимолекулярного соединения ацетальдегида и гидроперекиси ацетила. В литературе было предложено три структурные формулы этого соединения.

1) Оксиэтилацетилперекись [12]:

$$CH_3C(H)(OH) — O — O — C(=O)CH_3$$

2) α-Ацетооксиэтилацетилгидроперекись [13]:

$$CH_3C(OOH)(H) — O — C(=O)CH_3$$

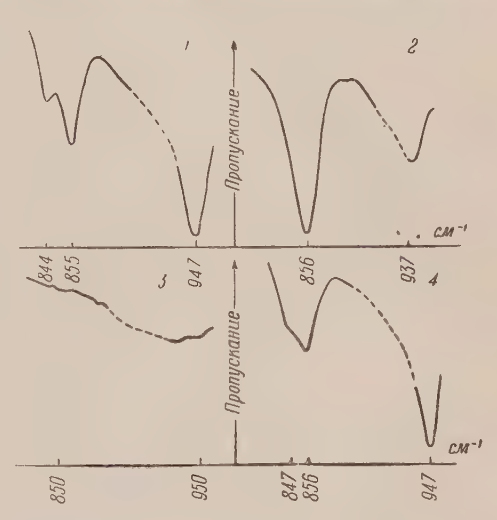
3) Изоозонид [15]:

$$RC(H)\langle O, O—O \rangle C(R)(OH)$$

При этом ни одна из возможных структур не была обоснована авторами, предлагавшими ту или иную структуру.

Так как промежуточный продукт является перекисным соединением, то было естественным искать спектральные характеристики этого соединения в области частот колебания связи —O—O— (800—900 $см^{-1}$). В качестве растворителя был выбран нитрометан, имеющий сильную, но узкую полосу поглощения при 920 $см^{-1}$, и несколько очень слабых полос в этой области. Спектры записывались на инфракрасном спектрометре ИКС-11 с призмой из каменной соли. Растворы помещались в кювету с окошками из каменной соли или в специальную кювету с окошками из полиэтилена; послед-

няя более удобна при работе с растворами такого агрессивного вещества, как гидроперекись ацетила. Работа проводилась в два этапа: получение промежуточного продукта и запись его спектра. Метод получения промежуточного продукта описан в литературе [16]. Если слить толуольные растворы ацетальдегида и гидроперекиси ацетила и поместить смесь в криостат, то через несколько часов стояния при температуре —40÷—50° выпадают кристаллы промежуточной перекиси, плавящейся при —19÷—20°. Явление чрезвычайно чувствительно к изменению концентрации против оптимальной, к примесям (в частности к воде). Слив с осадка маточный раствор и высушив кристаллы эфиром, мы растворяли часть осадка в нитрометане, наполняли раствором кювету и записывали спектр. Были приняты все меры к тому, чтобы раствор как можно меньше времени находился при комнатной температуре: порция осадка растворялась в охлажденном растворителе, проба отбиралась охлажденной пипеткой, время записи спектра составляло несколько минут.



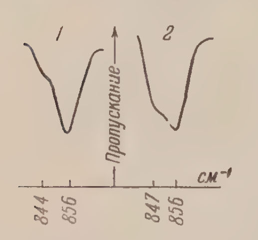
Фиг. 1. Спектры растворов продукта и реагирующей смеси в области валентных колебаний связи —O—O—; *1* — ацетальдегид (0,6 *мол/л*); *2* — гидроперекись ацетила — (1,2 *мол/л*); *3* — уксусная кислота (1,5 *мол/л*); *4* — реагирующая смесь. Толщина поглощающего слоя — 0,1 *мм*. Растворитель — нитрометан. Пунктиром обозначены области поглощения растворителя

Результаты представлены на фиг. 1. В спектре раствора осадка отчетливо наблюдается сильное поглощение при $\nu = 847$ *см*$^{-1}$ в том месте, где отсутствуют полосы поглощения исходных веществ и конечных продуктов (ацетальдегида, гидроперекиси ацетила и уксусной кислоты). Новая полоса отчасти налагается на полосы поглощения гидроперекиси ацетила и ацетальдегида (волновое число обеих полос — 856 *см*$^{-1}$), образуя характерный контур с перегибом. Если снять спектр пробы, выдержанной в течение нескольких десятков минут при комнатной температуре (за это время промежуточный продукт исчезает, разлагаясь в уксусную кислоту), полоса поглощения 847 *см*$^{-1}$ отсутствует. Это означает, что новая полоса поглощения безусловно не принадлежит примесям (например эфиру и толуолу).

Полоса промежуточного продукта 847 *см*$^{-1}$ была обнаружена также и в спектре, полученном при проведении реакции непосредственно в нитрометане (без выделения кристаллов). Этот спектр приведен на фиг. 2. Там же показан суммарный спектр растворов альдегида и гидроперекиси. Оба спектра сняты в двойной кювете. Сравнение спектров показывает, что появление полосы 847 *см*$^{-1}$ нельзя объяснить эффектом наложения полос исходных компонентов реакции.

Не подлежит сомнению, что обнаруженная нами полоса 847 *см*$^{-1}$ представляет собой полосу поглощения промежуточного перекисного продукта. Повидимому, она обусловлена валентными колебаниями связи —O—O—. Сдвиг на 9 см$^{-1}$ по сравнению со спектром гидроперекиси ацетила надо признать небольшим, если учесть, что соответствующие полосы в спектрах исследованных на сегодняшний день перекисей расположены в широком интервале 100—120 *см*$^{-1}$. Данный результат служит указанием на то, что перестройка молекулы не очень сильно влияет на динамику и кинематику колебаний перекисной связи. Можно предположить, что

это влияние должно быть меньше, если промежуточный продукт, так же как гидроперекись ацетила, имеет структуру гидроперекиси, и больше, если в ходе реакции гидроперекисная группа заменяется перекисной*.



Фиг. 2. Суммарный спектр растворов в нитрометане ацетальдегида и гидроперекиси ацетила (*1*) и спектр реагирующей смеси (*2*) в области валентных колебаний связи —O—O—. Растворитель—нитрометан. Толщина поглощающего слоя 0,2 *мм*. Концентрация растворов 0,7 *мол*

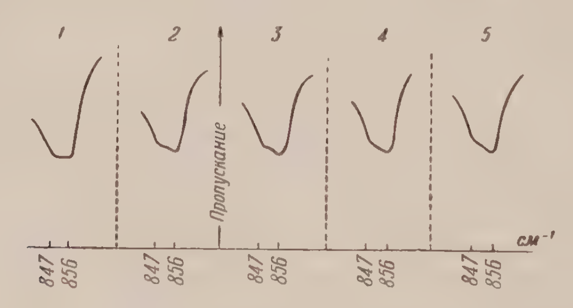
Таким образом, в свете спектральных данных из трех предложенных в литературе структур промежуточного соединения более вероятной представляется структура, постулированная Боуном и Вильямсоном — α-ацетооксиэтилгидроперекись:

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{O} - \text{CCH}_3 \\ | \qquad\qquad \| \\ \text{OOH} \qquad\quad \text{O} \end{array}$$

Получить полосу промежуточного продукта в изолированном виде не удается, так как за время его растворения в нитрометане успевает в значительной степени установиться равновесие между промежуточным продуктом и исходными веществами, и в растворе поэтому всегда присутствуют ацетальдегид и гидроперекись ацетила.

Невысокая интенсивность, а также взаимное наложение полос поглощения гидроперекиси ацетила и промежуточной перекиси делают невозможными количественные спектроаналитические определения концентраций. Однако по спектру реагирующей смеси удается проследить качественно кинетику установления равновесия между промежуточным перекисным продуктом и исходными веществами и кинетику реакции образования кислоты.

На фиг. 3 и 4 представлены результаты двух опытов, проведенных при температуре —10 и +20°. В обоих опытах выделившийся в виде кристаллов промежуточный продукт растворялся в нитрометане, полученный раствор помещался в термостат температуры —10° или соответственно +20°, пробы отбирались в кювету и записывался спектр.

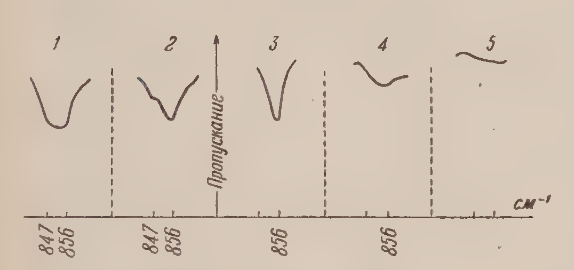


Фиг. 3. Спектры реагирующей смеси: *1* — тотчас после растворения продукта в нитрометане; *2* — через 11 мин. после растворения; *3*— через 23 мин.; *4*—через 68 мин.; *5* — через 73 мин. Толщина поглощающего слоя 0,1 *мм*; температура —10°

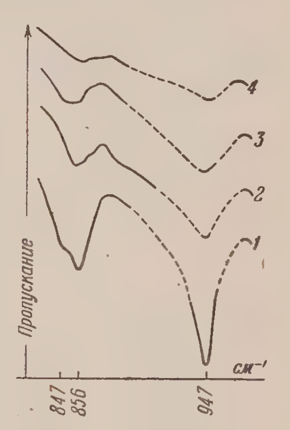
В опытах по изучению кинетики окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила [14] было установлено, что температурные коэффициенты

* Литературные данные убеждают в справедливости подобного предположения. Карякин и Никитин [1] наблюдали в области 800—900 *см*$^{-1}$ лишь небольшой сдвиг полос в ряду циклических гидроперекисей, однако они не смогли выделить полосы, сохраняющей свое положение в ряду перекисей. По данным Минкова [2], исследовавшего спектры трех десятков перекисей и гидроперекисей, наиболее интенсивные полосы расположены: в спектрах перекисей в интервале 820—890 *см*$^{-1}$, в спектрах гидроперекисей — в гораздо более узком интервале 835—855 *см*$^{-1}$.

реакций образования промежуточного продукта и его распада на исходные вещества меньше температурного коэффициента реакции накопления уксусной кислоты. Поэтому при температуре —10° уксусная кислота практически не образуется и реакция заключается лишь в установлении равновесия между исходными веществами и промежуточным перекисным продуктом путем распада последнего. В соответствии с этим интенсивность полосы промежуточного продукта (847 *см*$^{-1}$) уменьшается относительно интенсивности полосы гидроперекиси ацетила (856 *см*$^{-1}$) и, наконец, принимает постоянное значение (фиг. 3). При температуре 20° одновременно происходит установление равновесия и распад промежуточного продукта в кислоту. Первый процесс протекает быстрее, поэтому сначала уменьшается интенсивность полосы промежуточного продукта, а затем и гидроперекиси ацетила (фиг. 4).



Фиг. 4. Спектры реагирующей смеси: *1* — тотчас после растворения промежуточного продукта; *2* — через 9 мин. после поглощения; *3* — через 22 мин.; *4*— через 50 мин.; *5* — через 80 мин. Толщина поглощающего слоя 0,1 *мм*; температура + 20°.



Фиг. 5. Спектры реагирующей смеси; *1* — тотчас после растворения промежуточного продукта; *2* — через 21 мин. после растворения; *3* — через 41мин.; *4* — через 54 мин.; комнатная температура

На фиг. 5 показан ряд спектрограмм, снятых последовательно в более широком диапазоне частот. Раствор, из которого отбирались пробы, находился при комнатной температуре. Хорошо наблюдается постепенное исчезновение полос поглощения гидроперекиси ацетила (856 *см*$^{-1}$), промежуточного продукта (847 *см*$^{-1}$), а также полосы поглощения ацетальдегида (947 *см*$^{-1}$).

ВЫВОДЫ

1. Промежуточный продукт реакции окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила выделен в виде кристаллов. В спектре поглощения его раствора обнаружена полоса 847 *см*$^{-1}$, приписанная колебанию перекисной связи в молекуле промежуточного продукта.

2. Изменение спектра реагирующей смеси во времени полностью согласуется со стадийным механизмом реакции. Наличие промежуточной стадии и промежуточного продукта вполне отчетливо проявляется в спектре, что указывает на перспективность применения инфракрасной спектроскопии к изучению реакций окисления перекисями.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
24. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Иванов, А. В. Карякин и В. А. Никитин, ЖФХ 27, 1856 (1953).

2. G. Minkoff, Proc. Roy Soc. **224 A**, 176 (1954).
3. E. Briner, Ph. Chastoney, H. Paillard, Helv. **37**, 345 (1954).
4. H. Brüschweiler, G. Minkoff, Anal. Chim. Acta **12**, 186 (1955).
5. Б. С. Непорент, Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль и Н. Г. Ярославский, ДАН **70**, 1025 (1950).
6. P. A. Giguère, A. Weinhartshofer Olmos, Can. J. Chem. **30**, 821 (1952).
7. H. R. Williams, H. S. Mosher, Anal. Chem. **27**, 517 (1955).
8. А. В. Карякин и В. А. Никитин, Изв. АН СССР, серия физ. **17**, 636 (1953).
9. А. В. Карякин и В. А. Никитин, ЖФХ **27**, 1867 (1953).
10. А. Н. Теренин, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», М., 1955, стр. 85.
11. N. Sheppard, Disc. Faraday Soc. **9**, 322 (1950).
12. М. Я. Каган и Г. Д. Любарский, ЖФХ **6**, 536 (1935).
13. C. E. N. Bawn, J. B. Williamson, Trans. Faraday Soc. **47**, 721 (1951).
14. Р. Ф. Васильев и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 387.
15. G. Wittig, G. Pieper, Ann. **546**, 142 (1940).
16. J. d'Ans, K. Dossow, J. Mattner, Ang. Chem. **66**, 633 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ, А. Н. ТЕРЕНИН и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ АЦЕТИЛА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Во всех случаях, когда изучается кинетика той или иной реакции в растворе, неизбежно возникает вопрос о влиянии растворителя на скорость и механизм процесса. При этом представляется важным выяснение природы наблюдаемого действия растворителя.

Нами были поставлены опыты по изучению кинетики окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила в восьми растворителях: четыреххлористом углероде, хлороформе, толуоле, бензоле, нитробензоле, метиловом спирте, нитрометане и ацетоне. Взаимодействие гидроперекиси ацетила с ацетальдегидом приводит к образованию уксусной кислоты. Реакция протекает стадийно, путем обратимого образования и последующего распада промежуточного перекисного соединения Y [1]:

$$CH_3COOOH + CH_3CHO \rightleftarrows Y \rightarrow 2CH_3COOH.$$

С целью получения воспроизводимых результатов нами была применена методика разбавления запасных растворов растворителями. Были приготовлены растворы гидроперекиси ацетила и ацетальдегида в толуоле (запасные растворы). В начале опыта 1,5 *мл* запасного раствора альдегида разбавляли 10 *мл* растворителя, после чего смешивали с 0,5 *мл* запасного раствора гидроперекиси. Таким образом, все опыты были проведены с одними и теми же растворами и растворитель, влияние которого изучалось, составлял примерно 84% объема реагирующей смеси. Такая методика дала возможность количественно сопоставить скорости процесса в разных растворителях. Изучалась кинетика расходования гидроперекиси ацетила и кинетика убыли общей суммы активного кислорода, т. е. активного кислорода, находящегося как в виде гидроперекиси, так и в виде промежуточного продукта. Последняя зависимость, как это следует из стехиометрии, совпадает с кинетикой накопления кислоты.

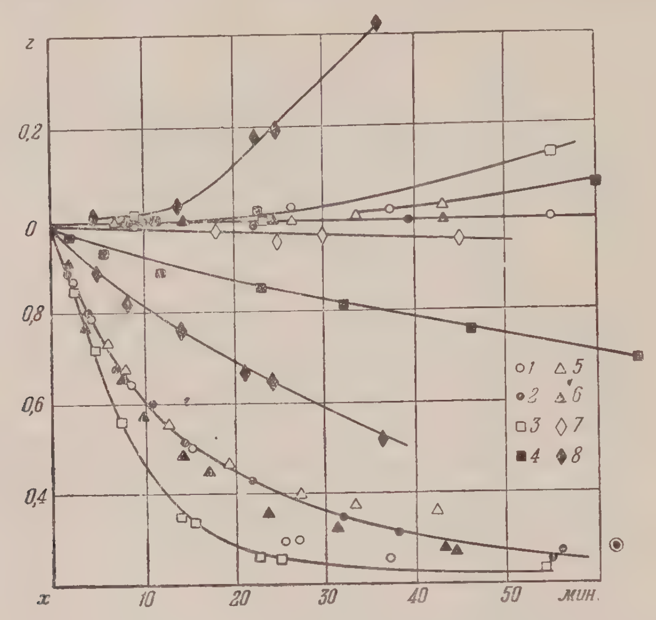
Результаты опытов показаны на фиг. 1. Из фиг. 1 видно, что скорость расходования гидроперекиси ацетила одинакова в хлороформе, толуоле, бензоле и нитробензоле; несколько выше скорость в четыреххлористом углероде. Во всех перечисленных растворителях реакция образования промежуточной перекиси доходит за 40—50 мин. до приблизительно одинаковой глубины превращения, равной 70—78%. Скорость реакции образования промежуточной перекиси в метиловом спирте, нитрометане и ацетоне* гораздо меньше, чем в первой группе растворителей.

Во всех растворителях отчетливо выявляются две стадии реакции. При этом растворители по-разному влияют на скорости обеих стадий. Так, например, промежуточный продукт образуется в метиловом спирте

* Специальными опытами было установлено, что ацетон не окисляется гидроперекисью ацетила при температуре 24,2°.

медленней, чем в первой группе растворителей. В то же время скорость его распада в кислоту в метиловом спирте больше, чем во всех остальных растворителях.

Полученные нами экспериментальные данные по зависимости реакции от рода растворителя могут быть истолкованы следующим образом. Строение молекул тех растворителей, в которых первая стадия реакции

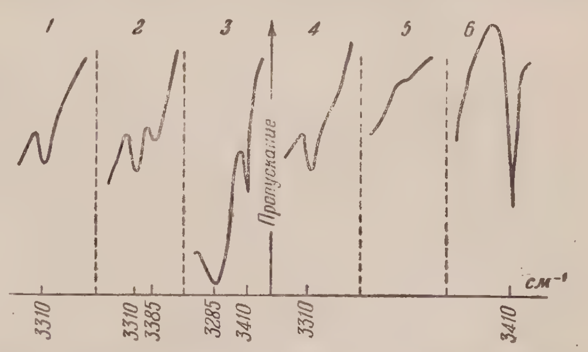


Фиг. 1. Кинетика расходования гидроперекиси ацетила (x) и накопления кислоты (z) в различных растворителях при 24,2°: *1* — в четыреххлористом углероде; *2* — в хлороформе; *3* — в толуоле; *4* — в бензоле; *5* — в нитробензоле; *6* — в метиловом спирте; *7* — в нитрометане; *8* — в ацетоне. Начальные концентрации: гидроперекиси ацетила — 0,273 *мол*; ацетальдегида — 0,216 *мол*.

идет медленно (метиловый спирт, ацетон, нитрометан), допускает возможность образования водородной связи между молекулой растворителя и молекулой гидроперекиси ацетила. Водородная связь может образоваться между гидроксильной группой гидроперекиси, с одной стороны, и гидроксильной, карбонильной или нитрогруппой растворителя, с другой стороны. Не исключена возможность образования и второй водородной связи — между карбонильной группой гидроперекиси и гидроксильными группами растворителей. В то же время можно сказать заранее, что для остальных растворителей (за исключением нитробензола) образование таких водородных мостиков невозможно ввиду отсутствия соответствующих структурных групп.

Молекулы растворителя, соединенные водородными связями с молекулами реагентов, могут влиять на скорость реакции. Вопрос о кинетическом проявлении водородной связи был поставлен в работах одного из нас и сотрудников [2, 3]. В этих работах было установлено, что в определенных случаях водородная связь оказывает серьезное влияние на кинетику химических реакций. В частности, отмечалась возможность кинетических проявлений междумолекулярной водородной связи [4]. В нашем случае молекулы растворителя, соединенные водородными связями с молекулами гидроперекиси ацетила, могут затруднить доступ к ним молекулам ацетальдегида, что и должно привести к уменьшению скорости реакции.

Самый надежный способ установления наличия водородной связи заключается, как известно, в изучении колебательных спектров (инфракрасных или комбинационного рассеяния) соответствующих смесей [5]. Водородная связь обуславливает сдвиг и расширение полосы той связи, которая участвует в ее образовании. Например частота колебаний гидроксила, входящего в состав какого-либо соединения, равная 3600—3750 *см*$^{-1}$, понижается под влиянием водородной связи и в зависимости от ее прочности до величины 3000—3500 *см*$^{-1}$. Нами были изучены инфракрасные спектры поглощения растворов гидроперекиси ацетила в области 3000—3500 *см*$^{-1}$. Для записи спектров был использован инфракрасный спектрометр ИКС-11 с призмой из фтористого лития. Растворителями служили эквимолекулярные смеси толуола с нитрометаном, нитробензолом и ацетоном. Спектр раствора гидроперекиси в метиловом спирте снят не был, так как данный растворитель сам сильно поглощает в этой области спектра вследствие ассоциации за счет водородных связей. Полученные нами спектры приведены на фиг. 2. В толуольном растворе в этой области спектра наблюдается полоса поглощения 3310 *см*$^{-1}$, которую следует приписать внутримолекулярной водородной связи, образующейся в молекулах гидроперекисей алифатических ацилов [6, 7]



Фиг. 2. Инфракрасные спектры растворов гидроперекиси ацетила (концентрация 0,7*мол*): *1* — в толуоле; *2* — в смеси 50% толуола +50% нитрометана; *3* — в смеси 50% толуола+50% ацетона; *4*— в смеси 50% толуола+ +50% нитробензола; *5* — спектр чистого нитрометана; *6* — спектр чистого ацетона. Толщина слоя 0,1 *мм*.

```
        O.
      //   ··.
    RC        H
      \      /
       O — O
```

(частота колебаний «свободного», т. е. не участвующего в образовании водородной связи гидроксила, равна в этом случае 3600 *см*$^{-1}$).

При добавлении нитрометана к толуольному раствору гидроперекиси появляется новая полоса ν = 3385 *см*$^{-1}$, которой нет ни в толуоле, ни в нитрометане. Очевидно, что новая полоса является результатом взаимодействия гидроперекиси ацетила с нитрометаном. Мы приписываем эту полосу колебаниям гидроксильной группы гидроперекиси, связанной водородным мостиком с молекулой нитрометана. При этом мы предполагаем, что в части молекул гидроперекиси разрывается внутримолекулярная водородная связь и «освободившаяся» гидроксильная группа связывается с атомом кислорода, принадлежащим нитрометану:

```
      O.                    O                    O          O
    //  ··.               //                   //          ·
  RC       H  →  RC            H  →  RC              H
    \     /        \          /        \            /
     O — O          O — O               O — O
   3310 см⁻¹        3600 см⁻¹           3385 см⁻¹
```

При добавлении ацетона спектр толуольного раствора гидроперекиси претерпевает значительные изменения: полоса расширяется, увеличивает-

ся в интенсивности и ее максимум смещается в длинноволновую сторону, принимая значение 3265 $см^{-1}$. Так как чистый ацетон не поглощает в этой области, естественно считать, что новая полоса поглощения обусловлена водородной связью между молекулами ацетона и гидроперекиси ацетила:

$$RC(=O)-O-O-H\cdots O=C<$$

3265 $см^{-1}$

Значительная интенсивность полосы, более высокая, чем в случае раствора в нитрометане, показывает, что большее число молекул участвует в образовании водородных связей. Возможно, что именно поэтому скорость реакции в ацетоне меньше, чем в остальных растворителях. Добавление нитробензола не приводит к изменению спектра по сравнению с раствором в чистом толуоле, что говорит об отсутствии водородной связи между нитробензолом и гидроперекисью ацетила. Известно, что нитробензол, вследствие малой основности, не образует сильной водородной связи [8]. Отметим, что в нитробензоле реакция идет с такой же скоростью, что и в хлороформе, толуоле и бензоле, т. е. в тех растворителях, которые не могут соединяться водородными связями с гидроперекисью ацетила, ввиду отсутствия соответствующих структурных групп. Несомненно, что водородная связь образуется и между молекулами метилового спирта и гидроперекиси ацетила, хотя мы и не могли убедиться в этом непосредственно.

В литературе вопрос о влиянии растворителей на скорость окисления гидроперекисями почти не исследован. Однако те данные, которые имеются, подтверждают наше предположение о влиянии водородной связи на реакции. Мервейн и Бодендорф [9] изучали окисление пропенилбензола и анисового альдегида гидроперекисью бензоила. Было установлено, что скорость обеих реакций в эфире, ацетоне и этиловом спирте значительно меньше, чем в нитробензоле, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде и циклогексане. Мы видим, что и в этом случае в тех растворителях, которые образуют водородные связи, реакция протекает медленнее, чем в тех, которые не способны к образованию водородных мостиков. Иорисен и Ван-дер-Бек [10, 11] установили, что только в ацетоне удается выделить гидроперекись бензоила, образующуюся при автоокислении бензальдегида; в других растворителях она мгновенно исчезает из-за быстрой реакции с бензальдегидом. По Кагану и Любарскому [12], скорость окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила практически одинакова в бензоле, хлороформе, нитробензоле и толуоле (т. е. в тех растворителях, которые не образуют водородных связей с гидроперекисью ацетила).

Таким образом, на основании полученных нами результатов, а также на основании данных других авторов можно заключить, что водородная связь оказывает определенное влияние на скорость окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила (точнее на скорость первой стадии этой реакции) в различных растворителях. При этом замедление реакции связано с блокирующим действием молекул растворителя, соединенных водородными мостиками с молекулами гидроперекиси ацетила.

ВЫВОДЫ

Показано, что наблюдаемое в ряде растворителей замедление реакции обусловлено блокирующим действием молекул растворителя, соединенных водородными связями с молекулами гидроперекиси ацетила. Наличие водородных связей между молекулами гидроперекиси ацетила и моле-

кулами растворителей (нитрометан, ацетон) было установлено по инфракрасным спектрам поглощения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
24. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ф. Васильев и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 387.
2. Н. М. Эмануэль, Сб. «Кинетика цепных реакций окисления», «Изд. АН СССР, М.— Л., 1950, 185.
3. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль, Усп. хим. **24**, 275 (1955).
4. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, 106.
5. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук **57**, 205 (1955).
6. P. A. Giguère, A. Weingartshofer Olmos. Can. J. Chem. **30**, 821 (1952).
7. Б. С. Непорент, Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль и Н. Г. Ярославский, ДАН **70**, 1025 (1950).
8. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys. **9**, 204, 215 (1941).
9. H. Meerwein, K. Bodendorf, цитируется по И. Губен, Методы органической химии, 3, вып. 3, М., 1935, 34.
10. W. P. Jorrissen, P. A. v. der Beek, Rec. trav. chim. **45**, 245 (1926).
11. W. P. Jorrissen, P. A. v. der Beek, Rec. trav. chim. **46**, 42 (1927).
12. М. Я. Каган и Г. Д. Любарский, ЖФХ **6**, 536 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 4

М. Б. НЕЙМАН, В. Я. ЕФРЕМОВ, Н. К. СЕРДЮК и А. Ф. ЛУКОВНИКОВ

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 6. СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСХОДОВАНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА, CO И CO_2 ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПИЛЕНА

Несмотря на большое число работ, посвященных окислению углеводородов, механизм этого сложного процесса еще недостаточно изучен. Не существует установившегося единого мнения даже относительно основных черт механизма. Так, некоторые авторы считают, что веществом, вызывающим вырожденные разветвления, являются перекиси, а другие предполагают, что этим веществом является ацетальдегид. Одни авторы считают, что ацетальдегид по ходу реакции образуется и в то же время расходуется [1], а другие полагают, что расходование ацетальдегида практически прекращается в периоде быстрого окисления углеводорода [2]. Неясен также вопрос о путях и скоростях образования окислов углерода. До сих пор все эти вопросы исследовались главным образом классическими методами. Полагая, что разработанный нами кинетический метод может помочь в выяснении перечисленных вопросов, мы в настоящей работе исследовали этим методом окисление пропилена.

Так как нас интересовало в первую очередь поведение ацетальдегида, то мы решили поставить опыты по окислению смеси пропилена с кислородом с добавками небольшого количества $CH_3C^{14}HO$. Кроме того, несколько серий опытов было поставлено с добавками $C^{14}O$.

Чтобы иметь возможность применить кинетический метод, необходимо было предварительно разработать методику определения концентрации ацетальдегида в продуктах окисления пропилена, где возможно присутствие ряда других альдегидов. Кроме того, необходимо было выяснить вопрос о возможности передачи водорода от спиртов к ацетальдегиду по схеме

$$CH_3C^{14}HO + RCH_2OH \rightleftharpoons CH_3C^{14}H_2OH + RCHO.$$

Как видно из схемы, наличие передачи водородных атомов между спиртом и альдегидом может привести к образованию меченого спирта из меченого альдегида, что при применении кинетического метода исказит результаты радиохимического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных веществ и условия эксперимента. Пропилен для настоящей работы был приготовлен дегидратацией изопропилового спирта на катализаторе. Полученный пропилен тщательно очищался от возможных примесей. Масс-спектрометрический анализ показал, что полученный нами продукт содержит не более 0,3% бутилена.

Меченая окись углерода была приготовлена каталитическим обменом

по реакции:

$$CO + C^{14}O_2 \rightleftarrows C^{14}O + CO_2,$$

как это описано в работе [3].

Ацетальдегид, меченный радиоуглеродом в карбонильной группе, был получен по следующей схеме:

$$CH_3C^{14}OOH \xrightarrow[H_2SO_4]{C_2H_5OH} CH_3C^{14}OOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3C^{14}H_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2C_2O_7} CH_3C^{14}HO,$$

как это описано в работе [4].

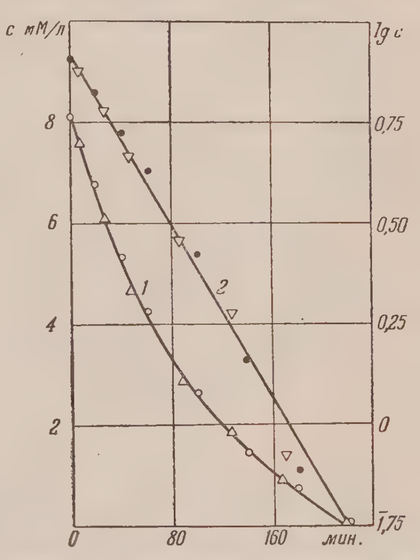
Опыты по окислению пропилена проводились в стеклянной вакуумной установке. Объем реакционного сосуда равнялся 295 *мл*, а диаметр 4 *см*

Для исследования кинетическим методом мы выделяли из продуктов окисления окислы углерода и ацетальдегид. Концентрация и удельная активность указанных продуктов определялась по ранее описанным методам [3, 5].

Определение концентрации ацетальдегида. При использовании кинетического метода требуется знать концентрацию ацетальдегида, а не суммарную концентрацию альдегидов. В связи с тем, что высшие альдегиды восстанавливаются при таком же потенциале, как ацетальдегид, необходимо было установить, содержатся ли высшие альдегиды в продуктах реакции и влияют ли другие кислородсодержащие продукты на высоту полярографической волны ацетальдегида.

Ранее было установлено [6], что при продувании водорода через водный раствор летучего соединения концентрация последнего изменяется по закону

$$x = x_0 e^{-kt}, \qquad (1)$$



Фиг. 1. Изменение концентрации стандартного раствора ацетальдегида (○) и раствора продуктов окисления пропилена при продувании водорода (▽) (кривая *1*); та же кривая, построенная в координатах lg*C* и времени (кривая *2*)

где x — концентрация выдуваемого вещества; x_0 — его начальная концентрация; t — продолжительность продувания; k — постоянная. Константу k с достаточной степенью приближения можно вычислить по формуле:

$$k = \frac{Ap_0\alpha}{1244V}, \qquad (2)$$

где A — скорость продувания; p_0 — давление пара исследуемого вещества; V — объем раствора; α — коэффициент, характеризующий отступление данного раствора от идеального.

Величину k также можно найти экспериментально из кривой зависимости концентрации летучего соединения от времени продувания водорода. Если построить $x = f(t)$ [1] в координатах $\lg x - t$, то k — определяется как тангенс угла наклона. В случае сложной смеси соединений, имеющих разные упругости пара, наклон кривой изменится и величина k будет иметь иное значение.

По сравнению кривых изменения концентрации при продувании водорода через водный раствор чистого ацетальдегида и реальной смеси

продуктов окисления пропилена представлялось возможным сделать заключение о наличии в смеси высших альдегидов. Через электролитический сосуд, содержащий раствор ацетальдегида или продуктов реакции, пропускалась струя водорода со скоростью 10,5 *мл/мин* при 22°. Через промежутки времени от 20 до 60 мин. продувание прекращалось и производилось полярографирование в 0,1 N LiCl. Результаты опытов представлены на фиг. 1. Точки, соответствующие концентрации ацетальдегида в продуктах реакции и в стандартном растворе ацетальдегида, ложатся на одну кривую. Совпадение кривых означает, что в продуктах реакции практически не присутствуют высшие альдегиды, а прочие кислородсодержащие соединения не влияют на высоту полярографической волны ацетальдегида. Этот же вывод следует из сопоставления значений константы* k, вычисленных по уравнению (2) и найденных из наклона прямой $\lg x = f(t)$.

Изучение возможности передачи водорода в смеси спирта с ацетальдегидом. Для решения этого вопроса эквимолярная смесь CH_3CHO и $CH_3C^{14}H_2OH$ нагревалась в стеклянном сосуде в течение нескольких часов. После этого проводился радиохимический анализ ацетальдегида. В изученном нами интервале температур от 315 до 387° мы не обнаружили сколько-нибудь существенной передачи водорода от спирта к ацетальдегиду. Удельная активность ацетальдегида составляла около трех условных единиц при исходной удельной активности спирта в 500 единиц независимо от времени нагревания. Возможно, что в исходной смеси спирта с ацетальдегидом присутствовало незначительное количество кислорода, который сразу же окислял $CH_3C^{14}H_2OH$ в $CH_3C^{14}HO$ и сам при этом расходовался. При дальнейшем же нагревании смеси удельная активность ацетальдегида не изменялась. Ввиду столь незначительной передачи водорода, а может быть и полного ее отсутствия, мы могли ею пренебречь.

Результаты опытов

Окисление пропилена в присутствии $C^{14}O$ и CO_2. В целях установления, как протекает процесс образования CO_2 при окислении пропилена и какая доля ее образуется из CO, мы провели опыты по окислению пропилена с добавками $C^{14}O$ и CO_2. Окисление смеси 48% C_3H_6, 50,7% O_2, 1,08% CO_2 и 0,22% $C^{14}O$ проводилось при температуре 340° и начальном давлении 281 *мм*. Изменение удельных активностей CO и CO_2 по ходу процесса представлено на фиг. 2. Как видно из фиг. 2, удельная активность окиси углерода довольно быстро падает, в то время как удельная активность двуокиси углерода вначале повышается, проходит через максимум и затем спадает. Если бы CO_2 образовывалась только из CO, то в максимуме кривая удельной активности CO_2 пересекла бы кривую удельной активности CO. В нашем случае максимум α_{CO_2} лежит значительно ниже кривой α_{CO}. Это означает, что CO_2 образуется частично из CO и в основной своей массе из других продуктов реакции.

Согласно уравнениям кинетического метода [3], удельные активности CO и CO_2 и скорости образования CO_2 по параллельным путям в точке, соответствующей максимуму α_{CO_2}, связаны между собой уравнением

$$\frac{w}{w_1} = \frac{\alpha_{CO}}{\alpha_{CO_2}}, \tag{3}$$

где w_1 — скорость образования CO_2 из окиси углерода, а w — общая скорость образования CO_2 (по всем путям).

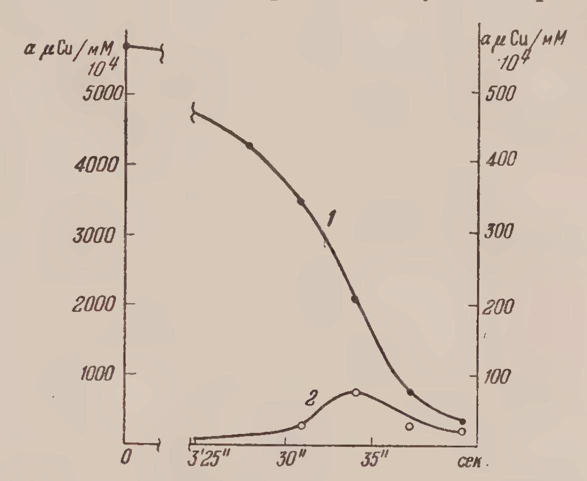
* Величина p,α находилась из соотношения $p_0 = p_0 x\alpha$, где p — парциальное давление пара ацетальдегида в водном растворе, x — его концентрация. Зависимость p от x для ацетальдегида была изучена Добринской [7].

Из наших данных следует, что

$$\frac{\alpha_{CO}}{\alpha_{CO_2}} = 26.$$

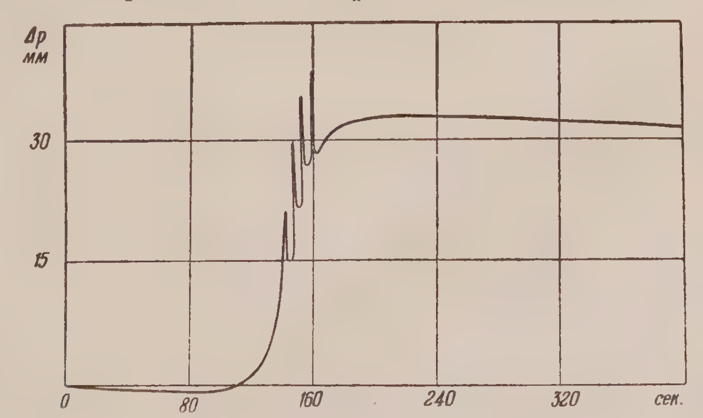
Это означает, что лишь 3—4% двуокиси углерода образуется за счет окисления окиси углерода. Основная ее масса образуется по иным путям.

Эти данные находятся в соответствии с данными, полученными при исследовании поведения CO и CO_2 в реакции окисления н. бутана [3], что позволяет сделать вывод об общности механизма образования CO_2 при окислении предельных и непредельных углеводородов.



Фиг. 2. Изменение удельной активности: *1* — CO; *2* — CO_2

Окисление пропилена в присутствии $CH_3C^{14}HO$. Опыты по окислению пропилена с добавками $CH_3C^{14}HO$ проводились со смесью 50% O_2, 48,87% C_3H_6 и 1,13% $CH_3C^{14}HO$ при начальном давлении 243 *мм* и температуре 315°. Кинетическая кривая, характеризующаяся наличием четырех холодных пламен, представлена на фиг. 3.



Фиг. 3. Изменение давления при окислении пропилена (p_0 243 *мм*; T 315°)

Кривые изменения концентрации и удельной активности ацетальдегида представлены на фиг. 4. Следует отметить, что падение удельной активности ацетальдегида во времени не соответствует приросту его концентрации: последняя изменяется значительно быстрее первой. Так, перед возникновением холодных пламен концентрация возросла в 3,8 раза, а удель-

ная активность упала в 5,5 раза. После угасания холодных пламен концентрация увеличилась в 5,5 раза, а удельная активность упала в 19,5 раза. Это означает, что, наряду с образованием ацетальдегида, происходит его расходование.

Обсуждение результатов опытов

Зная, как изменяется концентрация и удельная активность ацетальдегида, можно рассчитать скорости его образования и расходования. Известно [8], что

$$-\frac{d\alpha}{dt}=\frac{\alpha w}{x}, \qquad (4)$$

где α — удельная активность ацетальдегида; w — скорость его образования; x — концентрация.

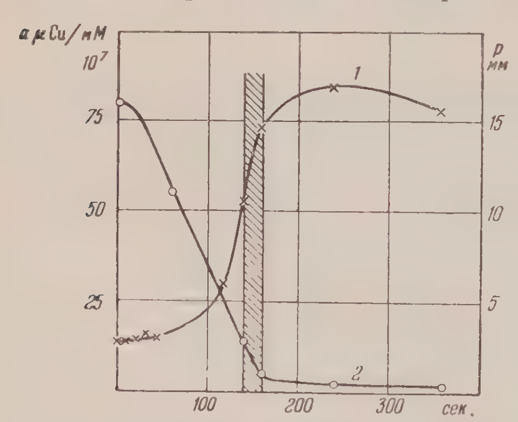
Количество ацетальдегида, образующегося за время t со скоростью w, без учета его дальнейшего окисления, равно:

$$c=\int_0^t w dt. \qquad (5)$$

Подставляя значение w из уравнения [4] в [5], получаем:

$$c=\int_{\alpha}^{\alpha_0} x d \ln \alpha. \qquad (6)$$

Построив кривую $x = f(\ln \alpha)$, графическим интегрированием находим c. Кинетика образования ацетальдегида без учета дальнейшего его окисления представлена на фиг. 5. Здесь же приведена аналогичная кривая, полученная в работе Поляк и Штерна [9] по холоднопламенному окислению пропилена в тождественных условиях. Из сопоставления хода кривых видно, что после прохождения зоны холодных пламен данные, полученные Поляк, почти совпадают с данными, полученными нами. Что же касается периода индукции, то здесь наблюдаются серьезные расхождения. Повидимому, в использованный указанными авторами метод вычисления должны быть внесены существенные поправки.



Фиг. 4. Изменение концентрации (кривая *1*) и удельной активности (кривая *2*) ацетальдегида (заштрихованная область соответствует зоне холодных пламен)

Зная истинную кинетику накопления ацетальдегида, можно найти скорость его образования путем графического дифференцирования кривой $c = f(t)$ (фиг. 5). Разность же скоростей образования и накопления (последняя находится графическим дифференцированием кривой *1*, фиг. 4) даст скорость расходования. Вычисленные таким образом скорости представлены на фиг. 6. Из фиг. 6 видно, что как образование, так и расходование имеют место на всем протяжении окисления до угасания холодных пламен. После угасания холодных пламен скорость образования ацетальдегида падает почти до нуля, а скорость расходования остается еще заметной.

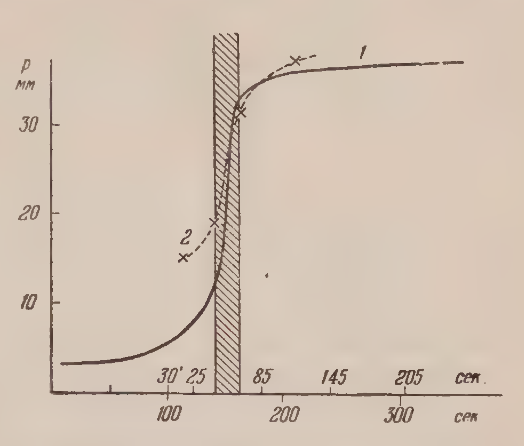
Наши выводы противоречат выводам, сделанным Феклисовым и Нейманом [2] в работе по исследованию поведения ацетальдегида при окислении бутана.

Принимая во внимание, что двуокись углерода является конечным продуктом окисления, а окись углерода не превращается в заметных количествах в двуокись, мы рассчитали скорости образования указанных соединений из карбонильной группы ацетальдегида и из других продуктов. Скорость образования находится по уравнению:

$$w_1 = \frac{1}{\alpha_{CH_3CHO}} \frac{dI}{dt}, \qquad (7)$$

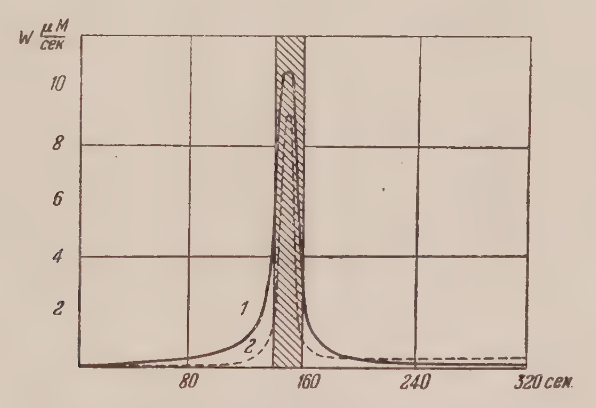
где w_1 — скорость образования CO или CO_2 из ацетальдегида; $\frac{dI}{dt}$ — скорость изменения общей активности CO или CO_2. Скорость образования CO и CO_2 по другим путям (обозначим ее w_2) находится как разность скорости накопления w и скорости образования из ацетальдегида

$$w_2 = w - w_1. \qquad (8)$$



Фиг. 5. Кинетика образования альдегида без учета его дальнейшего расходования (кривая *1*). Кривая *2* построена по данным Поляк и Штерн

Для расчета указанных скоростей использованы данные, найденные при анализе продуктов до возникновения и после угасания холодных пламен.



Фиг. 6. Скорости образования (кривая *1*) и расходования (кривая *2*) ацетальдегида при холоднопламенном окислении пропилена

Результаты расчета приведены в таблице.

Таблица

Скорости образования CO и CO_2 из ацетальдегида и других продуктов окисления

Время реакции в сек.	Продукты реакции	Концентрация в *мМ*	Удельная активность μCu/*мМ* · 10⁷	Общая активн. в μCu · 10⁸	Скорость образования из $CH_3C^{14}HO$ в *мМ/сек*	Скорость образования из других продуктов в *мМ/сек*
140	CO	0,1006	2,31	2,3	0,0041	0,013
160		0,4380	2,27	9,7		
140	CO_2	0,0394	15,7	6,2	0,002	0,002
160		0,1210	7,9	9,6		

Как следует из таблицы, скорость образования CO из ацетальдегида в зоне холодных пламен в три раза ниже скорости образования ее по другим путям. Скорости же образования CO_2 из ацетальдегида и других продуктов близки по своему значению. Из изложенного следует, что в зоне холодных пламен около половины CO_2 и около 30% CO образуется из карбонильной группы ацетальдегида.

ВЫВОДЫ

1. Методом выдувания показано, что в продуктах окисления пропилена ацетальдегид может быть определен полярографически.

2. Показано, что в смесях спирта с ацетальдегидом передача водорода не имеет места при температурах до 387°.

3. Показано, что при окислении пропилена основная масса CO_2 образуется не в результате окисления CO.

4. Показано, что при окислении пропилена ацетальдегид образуется и расходуется с соизмеримыми скоростями.

5. Показано, что в зоне холодных пламен $\sim$50% CO_2 и 30% CO образуются из карбонильной группы ацетальдегида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Штерн, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, сб. Изд. АН СССР, 1955 г., стр. 197.
2. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, ДАН 91, 1137 (1953).
3. А. Ф. Луковников и М. Б. Нейман, ЖФХ 29, 1410 (1955).
4. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 587.
5. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, ДАН 91, 877 (1953).
6. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, М., 1940. Всесоюзное хим. общество им. Д. И. Менделеева.
7. А. А. Добринская, В. Г. Маркович и М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 434.
8. М. Б. Нейман, ЖФХ 28, 1235 (1954).
9. С. С. Поляк, В. В. Штерн, ЖФХ 27, 341 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 4

В. В. ВОЕВОДСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ ИНДИКАЦИИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Основным отличием цепных и радикальных процессов от молекулярных считается существование у них определенных кинетических особенностей, резко выраженных критических явлений (при разветвленных цепных реакциях), аномально больших квантовых выходов (при фотохимических цепных процессах), заметного ускорения или торможения малыми добавками, существенного изменения кинетики при добавлении в реагирующую систему свободных радикалов и т. д. [1]. Необходимо отметить, что все эти признаки позволяют сделать выбор между цепным, радикальным или молекулярным механизмом только при положительных результатах соответствующих опытов. Если же одна или несколько из перечисленных особенностей отсутствуют, то на этом основании еще нельзя обычно утверждать, что процесс является безусловно молекулярным. Не менее затруднительно часто является установление того, является ли реакция, протекающая при участии радикалов, цепной или просто радикальной.

К решению проблемы о механизме сложной реакции можно подойти, исходя из анализа в общем виде вопроса о концентрациях свободных радикалов в ходе химического превращения. Действительно, рассмотрение обычных цепных схем, как для разветвленных, так и для неразветвленных цепных процессов, приводит к выводу о том, что большие скорости таких процессов связаны с образованием в ходе превращения сверхравновесных, по отношению к исходным веществам, концентраций свободных радикалов. При чисто радикальных термических превращениях концентрации свободных радикалов всегда меньше равновесных. При молекулярных же превращениях, в которых конечные продукты образуются без участия радикалов, концентрация последних всегда соответствует равновесию с исходными молекулами.

Из сказанного следует, что наиболее прямым путем определения характера химического процесса могло бы явиться точное измерение в данной системе концентраций тех радикалов, которые могут привести к образованию конечных веществ и сопоставлению полученных величин с равновесными. Наши экспериментальные методы, однако, позволяют проводить измерение абсолютных концентраций радикалов только в таких системах, в которых [R] достигают по крайней мере нескольких сотых долей миллиметров рт. ст. [например (H) и (OH) в разреженных пламенах водорода и окиси углерода [2]]. В тех же случаях, когда [R] значительно меньше, как это имеет место при таких процессах, как окисление углеводородов или как неразветвленные цепные реакции галоидирования, полимеризации, термического распада и т.д. прямое определение [R] и, следовательно, нахождение отношения $[R]/[R]_{равн.}$ не представляется возможным. Точное определение этого отношения затруднено также и потому, что расчет абсолютных значений $[R]_{равн.}$ может быть осуществлен, в случае сколь-нибудь сложных радикалов, лишь весьма приближенно, поскольку термодинамические функции для таких радикалов неизвестны, а эксперимен-

тальное определение $[R]_{равн.}$ в большинстве случаев практически неосуществимо. Несмотря на отмеченные трудности, выбор между цепным, радикальным и молекулярным механизмами может быть проведен в ряде случаев для таких процессов, которые в интересующих нас условиях могут быть проведены обратимо.

В основе предлагаемого метода идентификации механизма лежит вполне очевидное положение, что в системе, находящейся в равновесии, концентрации свободных радикалов также равновесны по отношению к любому из реагирующих веществ. Рассмотрим две реакционные системы; в системе (1) реакция

$$A_1 + A_2 + \cdots \rightarrow B_1 + B_2 + \cdots \quad (1)$$

протекает при заданных концентрациях исходных веществ (A_1), (A_2)... и заданных условиях. В системе (2), при тех же условиях проведения процесса, к исходным концентрациям (A_1), (A_2) и т. д. добавлены конечные вещества в концентрациях, в точности соответствующих равновесию. Совершенно ясно, что в системе (2) никакого химического превращения наблюдаться не будет, например полное изменение концентрации A_1 по времени будет равно нулю. Поскольку, однако, химическое равновесие имеет динамический характер, в такой равновесной системе все время будут идти с равными скоростями два встречных процесса — расходования и образования A_1.

Сопоставим концентрации одинаковых радикалов (или суммарные концентрации радикалов) в обеих системах в различных предположениях о механизме процесса. Если реакция молекулярная, то для любого из радикалов

$$[R_i]_I = [R_i]_{II} \text{ и } (\sum_i [R_i])_I = (\sum [R_i])_{II}.$$

Если реакция радикальная, то хотя бы для одного из радикалов системы

$$[R_i]_I < [R_i]_{II} \text{ и } (\sum_i [R_i])_I > (\sum_i [R_i])_{II}.$$

Если реакция цепная, то по крайней мере для одного, а иногда и для всех радикалов, выполняется соотношение

$$[R_i]_I > [R_i]_{II} \text{ и } (\sum_i [R_i])_I > (\sum [R_i])_{II}.$$

Таким образом, для установления основных черт механизма нет необходимости измерять абсолютные концентрации свободных радикалов. Для этой цели оказывается вполне достаточным определять относительные концентрации, причем в качестве масштаба сравнения удобнее всего выбрать концентрации, наблюдаемые при проведении процесса в равновесных условиях.

Для определения относительных концентраций радикалов могут быть использованы спектральные оптические методы, метод магнитного резонанса и масс-спектрометрический метод. Нам представляется, что на этом пути вопрос о механизме процесса, в рассматриваемом нами смысле, может быть однозначно решен (конечно, только для обратимых процессов).

Можно подойти к решению рассматриваемого вопроса и при помощи химических методов, в частности, при помощи метода меченых атомов. Поскольку концентрация свободных радикалов (в случае цепных и радикальных реакций) однозначно связана со скоростью процесса, то сопоставление скорости реакции (1) в системе I (w_I) со скоростью превращения исходных веществ в том же направлении в системе II (w_{II}) должно позволить различить интересующие нас механизмы. Наибольшая трудность

состоит в нахождении метода раздельного определения скорости прямой и обратной реакции при обратимых процессах. В настоящее время единственным путем решения этой задачи является метод меченых атомов. Если ввести метку в одну из молекул исходной смеси (например в A_i), то по скорости расходования A^*_i (или по скорости образования B_j^*) можно судить в ряде случаев о скорости прямой реакции в равновесной системе II. Такой прием может, как нам кажется, позволить очень четко отличить цепные реакции от радикальных и молекулярных.

В случае молекулярных процессов скорость реакции по определению зависит только от концентраций исходных веществ, а поскольку в обеих системах эти концентрации одинаковы, то

$$w_{\mathrm{I}} = w_{\mathrm{II}},$$

где w_{II} — скорость превращения в системе II, измеряемая при помощи метода меченых атомов.

Если реакция (1) протекает по цепному механизму, то скорость расходования вещества A должна быть записана в виде

$$-\frac{d\,[\mathrm{A}_i]}{dt} = k\,[\mathrm{R}_j]\,[\mathrm{A}_i],$$

где k — константа скорости элементарного процесса взаимодействия молекулы A с соответствующим радикалом системы (в данном случае R_i). Поскольку в равновесной системе II $[\mathrm{R}_j]$ меньше, чем в системе I, то

$$w_{\mathrm{I}} > w_{\mathrm{II}}.$$

При радикальных механизмах $[\mathrm{R}_j]$ больше, чем $[\mathrm{R}_j]_{\mathrm{I}}$, и следовало бы ожидать, что и w_{II} должно быть больше w_{I}.

Такое соотношение имеет место, однако, только в таких радикальных процессах, в которых молекула с меченым атомом не диссоциирует на радикалы. Так, например, если принять для механизма иодирования водорода предложенную недавно Семеновым [3] радикальную схему

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{M} + \mathrm{J}_2 \underset{k_б}{\overset{k_а}{\rightleftarrows}} 2\mathrm{J} + \mathrm{M} \\[2ex] 2\mathrm{J} + \mathrm{H}_2 \xrightarrow{k_в} 2\mathrm{HJ} \end{array}\right\} \qquad (\mathrm{X})$$

и использовать в качестве меченой молекулы дейтерий или тритий, то можно показать, что скорость расходования H_2 в равновесных условиях должна быть в $\left(1 + \frac{k_в\,[\mathrm{H}_2]}{k_б\,[\mathrm{M}]}\right)$ раз больше, чем при ведении реакции в отсутствие HJ. Такие опыты могли бы позволить произвести выбор между приведенной выше схемой и молекулярным механизмом.

В тех же радикальных реакциях, при которых меченая молекула участвует в образовании радикалов, например:

$$\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \cdots \underset{k_б}{\overset{k_а}{\rightleftarrows}} \mathrm{R}_1 + \mathrm{R}_2 + \cdots \rightleftarrows \mathrm{B}_1 + \mathrm{B}_2 \cdots$$

скорости w_{I} и w_{II} оказываются равными друг другу. Это объясняется тем, что величины w_{I} и w_{II} в таких процессах не являются, строго говоря, скоростями расходования исходных молекул, а лишь разностями скоростей двух обратимых процессов (а) и (б). Учет этого обстоятельства приводит к тому, что в общем случае для радикальных реакций мы имеем:

$$w_{\mathrm{I}} \leqslant w_{\mathrm{II}}.$$

Таким образом, метод меченых атомов несколько менее разносторонен при решении поставленной нами задачи, чем какой-либо из методов определения относительных концентраций свободных радикалов. Вместе с тем он вполне применим для индикации цепных механизмов, что представляется в настоящее время весьма существенным [3].

Никаких данных по сопоставлению w_{I} и w_{II} в радикальных, цепных или молекулярных реакциях в литературе нет. Аналогичные рассуждения могут быть также применены и при анализе данных по протеканию ионных и гетерогенных процессов. В этой связи можно упомянуть работу Вильсона и Дикинсона [4], в которой данные по определению w_{II} для реакции окисления мышьяковистой кислоты, меченной радиоактивным мышьяком, в присутствии ионов иода в мышьяковую сопоставляются с результатами Ребека и др. [5], изучавшими эту же реакцию вдали от равновесия. Поскольку, как это было показано специальными опытами, непосредственный обмен между обеими формами кислот не имел места в условиях этих опытов, то весьма вероятным является предположение авторов работы о диссоциативно-ассоциативном ионном механизме процесса. Предложенная Ребеком и др. на основании кинетических данных схема реакции исходит из предположения о том, что определяющей стадией является реакция иона иода (в форме J_3^-) с недиссоциированной молекулой мышьяковистой кислоты. Такой механизм (в кинетическом отношении) совершенно аналогичен приведенному выше радикальному механизму. Из наших рассуждений следует, что в этом случае скорость обмена в равновесной системе (w_{II}) может быть несколько больше, чем скорость в системе без конечного продукта (w_{I}). Численные значения эффективных констант, приведенные в статье [4], равны соотвественно 0,071 и 0,057 при 25° и 0,154 и 0,125 при 35°. Таким образом можно считать, что сопоставление величин w_{I} и w_{II} подтверждает предложенный механизм.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что молекулярные, цепные и радикальные реакции различаются по величинам концентраций свободных радикалов.
2. Для идентификации цепных реакций предлагается использовать метод меченых атомов для сопоставления скоростей реакции $A \to B$ в отсутствие B и при равновесной концентрации B.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11.1.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
2. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение газовых химических реакций, Изд. АН СССР, 1943; Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев, ЖФХ 20, 1239 (1946).
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
4. J. N. Wilson, R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. 59, 1358 (1937).
5. J. R. Roebuck, J. Phys. Chem. 6, 365 (1902); 9, 727, (1905); W. C. Bray, там же 9, 578 (1905); H. A. Liebhafsky; там же 35, 1648 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

С. М. КОГАРКО

О ВОЗМОЖНОСТИ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В КОНУСНЫХ ТРУБКАХ

В одной из наших статей рассмотрен вопрос о возможности инициирования сферической детонационной волны в объеме газообразной смеси под действием электрической искры, взрыва взрывчатого вещества и впуском ударной волны. В настоящей статье приводится экспериментальный материал по исследованию детонации газообразной смеси в конусных трубках и приводится теоретическое рассмотрение условий, при которых возможна устойчивая детонация в трубке постоянного сечения, бесконечном объеме и конусной трубке.

Рассмотрим условия распространения стационарной детонационной волны в трубке постоянного сечения.

При распространении детонационной волны по взрывчатой смеси, заключенной в трубке постоянного сечения, в опыте установлено, что скорость такой волны остается строго постоянной по всей длине трубки. Постоянство скорости детонационной волны обеспечивается в этом случае постоянством амплитуды ударной волны, распространяющейся во фронте детонационной волны. Исходя из современных представлений о процессах, происходящих в детонационной волне, детонацию газообразной взрывчатой смеси можно представить в следующем виде. По смеси распространяется со скоростью детонации мощная ударная волна, которая производит сжатие исходной смеси до высокого давления, причем смесь при этом нагревается до температуры 1000—2000°. За ударной волной движется слой l сжатой смеси, в котором начинается и заканчивается период индукции самовоспламенения смеси τ. Протяженность слоя смеси $l \sim \tau(D - U)$, где D — скорость детонации и U — скорость массового потока газа за ударной волной. За слоем сжатой смеси движется зона реакции, в которой протекает взрывная химическая реакция. В этой зоне происходит выделение химической энергии смеси и состав смеси изменяется от исходной смеси в начале зоны до продуктов реакции в конце зоны. Весь этот комплекс, состоящий из ударной волны, слоя сжатой, но еще не реагирующей смеси, и зоны реакции, распространяющийся как одно целое с постоянной скоростью, мы называем детонационной волной.

В слое сжатой ударной волной смеси, где смесь находится в течение периода индукции самовоспламенения, нет заметного выделения химической энергии смеси. Сжатие исходной смеси происходит за счет энергии ударной волны. Вследствие стационарности процесса детонации в любой момент времени расход энергии ударной волной на сжатие исходной смеси должен быть в точности компенсирован поступлением энергии в ударную волну из зоны реакции. Будем считать, что энергия, затраченная ударной волной на сжатие исходной смеси, пропорциональна объему сжатой смеси. При детонации смеси в цилиндрической трубке постоянного сечения мы можем записать объемы исходной смеси, которые сжимаются ударной волной за время τ для двух последовательных промежутков времени от $t-\tau$ до t и от t до $t+\tau$, в следующем виде:

$$V_{(t-\tau),t} = \pi r^2 l' \text{ и } V_{t,(t+\tau)} = \pi r^2 l',$$

где l' — расстояние, проходимое ударной волной по исходной смеси за время индукции τ; r — радиус трубки.

Если теперь написать отношение объема исходной смеси, который ударная волна сжимает за промежуток времени τ, начиная с момента времени $t-\tau$, к объему исходной смеси, сжимаемой ударной волной за такой же промежуток времени τ, начиная с момента времени t, то это отношение, соответствующее отношению энергий, затрачиваемых ударной волной на сжатие исходной смеси в последовательные промежутки времени τ в течение всего процесса детонации смеси, будет характеризовать степень устойчивости ударной волны в процессе детонации смеси. Обозначим это отношение буквой H; для трубки постоянного сечения оно будет равно:

$$H = \frac{V_{(t-\tau),t}}{V_{t,(t+\tau)}} = \frac{\pi r^2 l'}{\pi r^2 l'} = 1 \qquad (1)$$

Таким образом, при детонации газовой смеси в трубке постоянного сечения энергия, затрачиваемая ударной волной на сжатие исходной смеси в течение времени τ, для двух последовательных промежутков времени остается постоянной и, следовательно, амплитуда ударной волны в течение всего процесса детонации смеси будет также оставаться постоянной, т. е. процесс распространения ударной волны по смеси будет стационарным.

Потери энергии из зоны химической реакции в стенки трубки, вследствие теплопроводности газа и трения газа о стенки, в течение процесса детонации смеси остаются постоянными и, таким образом, не могут различно влиять на устойчивость детонационной волны в отдельные моменты времени в течение процесса детонации смеси в трубке постоянного сечения. Эти потери приводят к некоторому понижению скорости детонации. Измеряемое в опыте значение скорости детонации всегда на несколько процентов ниже значения, рассчитываемого по классической теории детонации. Величина этих потерь зависит от протяженности зоны реакции в детонационной волне. Эти потери увеличиваются на пределах детонации и приводят к заметному понижению скорости детонации. Однако раньше, чем разность между теоретически вычисленным значением скорости детонации и значением, определенным на опыте, станет значительной и превысит 10—15% скорости детонации, наступает предел и стационарное распространение детонации прекращается [1, 2]. Здесь мы особо отметим тот экспериментальный факт, что детонационная волна может стационарно распространяться по смеси при потерях из зоны реакций, соответствующих понижению скорости детонации на 10—15% от ее теоретического значения.

Распространение сферической детонационной волны

Распространение сферической детонационной волны по газообразной взрывчатой смеси будет существенным образом отличаться от распространения детонационной волны по смеси, заключенной в трубку постоянного сечения. Это отличие, во-первых, будет заключаться в том, что по мере распространения сферической детонационной волны будет увеличиваться поверхность ударной волны. Во-вторых, вследствие увеличения поверхности ударной волны, при постоянном значении величины периода индукции самовоспламенения смеси, сжатой сферической ударной волной, будет увеличиваться объем исходной смеси, сжимаемой сферической ударной волной за промежуток времени τ. Так как сферическая ударная волна в последующие малые, но равные промежутки времени всегда будет компримировать бóльшие количества исходной смеси, чем в предыдущие промежутки времени, а поддерживаться сферическая ударная волна будет из зоны реакции за счет химической энергии смеси, сжатой в предыдущие

промежутки времени, то при распространении сферической детонационной волны всегда будет иметь место некоторое ослабление ударной волны. Ослабление сферической ударной волны происходит вследствие непостоянства затрачиваемой ударной волной энергии на сжатие исходной смеси для двух последовательных малых промежутков времени.

Рассмотрим, что будет происходить со сферической ударной волной при инициировании детонации смеси в центре большого объема. Пусть в момент времени t радиус сферической ударной волны, характеризующейся параметрами плоской ударной волны при детонации той же смеси в трубке постоянного сечения, будет равен $r+\frac{1}{2}l'$, где l' — слой исходной смеси, сжатой сферической ударной волной за промежуток времени, соответствующий периоду индукции самовоспламенения смеси τ, при температуре и давлении, соответствующих данной ударной волне, а r—средний радиус сферической ударной волны для промежутка времени от $t-\tau$ до t. Тогда объем исходной смеси, сжимаемой сферической ударной волной за время τ в промежутке времени от $t-\tau$ до t, определится из следующего выражения

$$V_{(t-\tau),t}=4\pi r^2 l'.$$

Объем исходной смеси, сжимаемой сферической ударной волной за время τ, в промежутке времени от t до $t+\tau$, определится из выражения:

$$V_{t,(t+\tau)}=4\pi (r+l')^2 l'.$$

Полагая, как это было сделано и раньше, что расход энергии ударной волной на сжатие исходной смеси пропорционален количеству сжимаемой смеси, мы можем косвенно оценить изменение амплитуды сферической ударной волны для двух последовательных промежутков времени по израсходованной энергии сферической ударной волной на сжатие исходной смеси за эти промежутки времени. Напишем отношение объемов исходной смеси, сжимаемых сферической ударной волной за время τ, для двух последовательных промежутков времени от $t-\tau$ до t и от t до $t+\tau$. Это отношение будет соответствовать отношению энергий, затрачиваемых ударной волной на сжатие исходной смеси за время τ для тех же промежутков времени от $t-\tau$ до t и от t до $t+\tau$. Обозначив это отношение буквой H, получим:

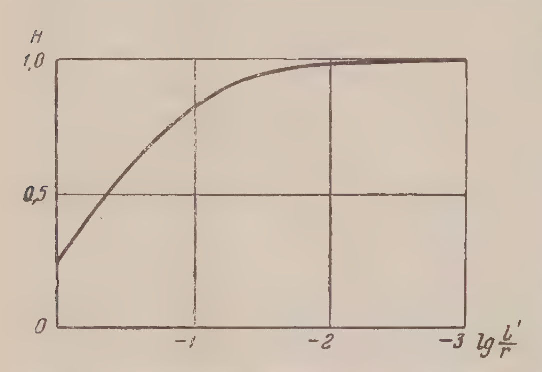
$$H=\frac{4\pi r^2 l'}{4\pi l'(r+l')^2}=\frac{r^2}{r^2+2rl'+(l')^2}=\frac{1}{1+2\frac{l'}{r}+\left(\frac{l'}{r}\right)}. \qquad (2)$$

Это отношение при любых положительных значениях величин l' и r всегда будет меньше единицы. Отсюда следует очевидный вывод, заключающийся в том, что сферическая ударная волна всегда будет расходовать на сжатие исходной смеси больше энергии в последующий момент времени по сравнению с предыдущим. Второй, более важный вывод, который можно сделать из анализа этого выражения, заключается в том, что ослабление сферической ударной волны в смеси с постоянным значением периода индукции самовоспламенения будет тем меньше, чем больше радиус ударной волны. Третий вывод заключается в том, что одно и то же ослабление сферической ударной волны для различных газообразных взрывчатых смесей, значения периодов индукции самовоспламенения которых отличаются друг от друга, будет происходить не при постоянном значении радиуса сферической ударной волны r, а при постоянном значении отношения $\frac{l'}{r}$, пропорциональном отношению величины периода индукции самовоспламенения смеси, сжатой сферической ударной волной к радиусу сферической ударной волны, так как $l'=\tau D$, где D— скорость

детонации. Следовательно, при допустимом ослаблении сферической ударной волны, при котором еще не происходит разрушения сферической детонационной волны, инициирование сферической детонационной волны в различных газообразных взрывчатых смесях будет осуществляться различными сферическими ударными волнами как по амплитуде, так и по протяженности.

Каждая газообразная взрывчатая смесь будет характеризоваться своей минимальной критической сферической ударной волной, способной инициировать сферическую детонацию смеси. На фиг. 1 приведена графическая зависимость величины H, рассчитанной по соотношению (2), от логарифма отношения $\frac{l'}{r}$.

В случае возникновения сферической детонации смеси при некотором допустимом ослаблении сферической ударной волны, в процессе дальнейшего распространения сферической детонационной волны, ее устойчивость должна возрастать. Так как протяженность слоя смеси, сжатой ударной волной, в детонационной волне в течение всего процесса детонации остается постоянной, а радиус сферической ударной волны увеличивается пропорционально времени детонации, то в процессе детонации уменьшается отношение $\frac{l'}{r}$ и уменьшается также ослабление сферической ударной волны, как это следует из фиг. 1. Поскольку при сферической детонации смеси отсутствуют потери из зоны реакции детонационной волны в стенки сосуда, как это имеет место при детонации смеси в трубке постоянного сечения, то сферическая детонационная волна при больших радиусах, повидимому, будет распространяться с меньшими потерями, чем плоская детонационная волна в трубке постоянного сечения.



Фиг. 1. Зависимость сферической ударной волны от отношения $\frac{l'}{r}$

Ослабление сферической ударной волны при сферической детонации газообразной взрывчатой смеси зависит не просто от значения периода индукции самовоспламенения τ, выраженного через протяженность слоя исходной смеси, сжатой ударной волной, но еще не реагирующей, а от отношения значения периода индукции к радиусу сферической ударной волны. Поэтому в газообразной взрывчатой смеси со значением периода индукции самовоспламенения сжатой ударной волной смеси τ и способной детонировать в трубке постоянного сечения можно создать сферическую ударную волну такого радиуса r, при котором отношение $\frac{l'}{r}$ станет меньше критического. Таким образом, в газообразной взрывчатой смеси, которая способна к детонации в трубке постоянного сечения, при известных условиях опыта можно инициировать сферическую детонацию.

Распространение детонационной волны в конусной трубке

Из соображений, приведенных выше, мы пришли к заключению, что при распространении детонационной волны по смеси в трубке постоянного сечения ударная волна за один и тот же малый промежуток времени τ сжимает одно и то же количество исходной смеси в течение всего процесса детонации. Расход ударной волной энергии на сжатие исходной смеси в любой момент времени в течение процесса детонации в точности компен-

сирован поступлением энергии в ударную волну из зоны химической реакции детонационной волны. Что произойдет с ударной волной, распространяющейся во фронте детонационной волны, если мы стационарно распространяющуюся по смеси в трубке постоянного сечения детонационную волну перепустим в трубку переменного сечения — конус, заполненный той же смесью?

Напишем отношение объема исходной смеси, сжимаемой ударной волной за промежуток времени τ, при прохождении детонационной волной расстояния l' по трубке постоянного сечения к объему исходной смеси, сжимаемой ударной волной за тот же промежуток времени τ при прохождении детонационной волной пути l' в конусе. Объем исходной смеси, сжимаемой ударной волной за промежуток времени τ в трубке постоянного сечения, равен $V_y = \pi r^2 l'$. Объем исходной смеси, сжимаемой ударной волной за промежутоквремени τ в конусе, равен

$$V_k = \frac{1}{3}\pi l' \left[(r+a)^2 + r^2 + (r+a) r\right] = \pi l' \left(r^2 + ar + \frac{1}{3} a^2\right),$$

где

$$a = l' \operatorname{tg} \frac{1}{2} \alpha$$

и α — угол конуса.

Отношение объемов равно:

$$H = \frac{V_y}{V_k} = \frac{\pi r^2 l'}{\pi l' \left(r^2 + ar + \frac{1}{3} a^2\right)} = \frac{1}{1 + \frac{a}{r} + \frac{1}{3}\left(\frac{a}{r}\right)^2} \tag{3}$$

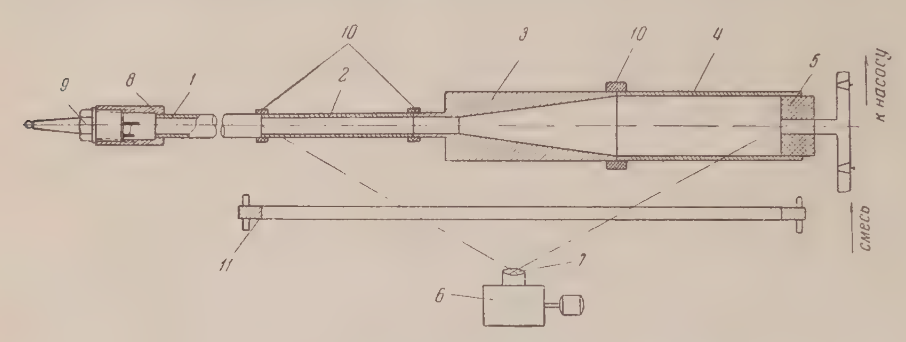
Величина этого отношения при любых положительных значениях величин a и r всегда будет меньше единицы. Следовательно, при переходе детонационной волны из трубы постоянного сечения в конус будет происходить ослабление ударной волны. Однако степень ослабления ударной волны может быть сделана сколь угодно малой соотвествующим подбором величин a и r. Угол конуса определяет степень увеличения поверхности ударной волны на единице длины, т. е. степень ослабления ударной волны. Для каждой детонационноспособной газообразной взрывчатой смеси существует свое допустимое ослабление ударной волны, при котором еще возможна стационарная детонация смеси, и, следовательно, не через любого размера конус можно перепустить без разрушения детонационную волну из трубки меньшего размера в трубку большего размера.

Экспериментальное исследование распространения детонационной волны в конусной трубке

Для исследования допустимого ослабления детонационной волны был использован метод конусной трубки. В этом методе посредством изменения диаметра входной трубки и угла конуса можно изменять степень ослабления волны в широких пределах.

На фиг. 2 показана схема установки. Установка состояла из металлической трубки *1* длиной 1200 *мм*, отрезка стеклянной трубки *2* такого же внутреннего диаметра как и металлическая трубка, металлического конуса *3*, отрезка стеклянной трубки большого диаметра *4*, один конец которого закрыт резиновой пробкой *5*, фоторегистра *6* с фотообъективом *7* и коммуникаций, служащих для удаления продуктов реакции из установки и заполнения ее исследуемой газообразной взрывчатой смесью. Один конец металлической трубки *1* был впаян в заглушку *8*, служащую для размещения запальной свечи *9*. Все части установки, а именно: металлическая трубка *1* своим открытым концом, отрезок стеклянной

трубки *2*, металлический конус *3* и отрезок стеклянной трубки большого диаметра *4* соединялись плотно между собой торцевыми поверхностями при помощи небольших отрезков резиновых трубок *10*. Часть экспериментальной установки, заполненная взрывчатой смесью и разрушающаяся в опыте, отделялась от фоторегистра защитным щитом *11*. В защитном щите *11* сделана щель высотой 10 *мм*, через которую производилась фоторегистрация распространения процесса горения в стеклянной части установки. Зажигание смеси производилось в металлической трубке у закрытого ее конца путем пережигания тонкой медной проволочки, укрепленной на электродах запальной свечи, или взрывом небольшой навески азида свинца в смесях, сильно разбавленных азотом.



Фиг. 2. Схема экспериментальной установки

В результате проведенных опытов были получены следующие результаты. В смеси $2H_2 + O_2$ детонационная волна, распространяющаяся в трубке внутреннего диаметра 5 *мм*, проходит без разрушения через конус 5×35 *мм* с углом $\alpha = 11°30'$ в трубку внутреннего диаметра 35 *мм*. При увеличении угла конуса до $23°\,0'$ детонационная волна в конусе 5×35 *мм* разрушается. При увеличении диаметра входной цилиндрической трубки с 5 до 8 *мм* детонационная волна по смеси $2H_2 + O_2$ проходит конус 8×38 *мм* с углом $\alpha = 23°\,0'$ без разрушения и разрушается в конусе 8×38 *мм* с углом $\alpha = 33°30'$.

На фиг. 3 А и 3 Б приведены две фоторегистрации, соответствующие регистрации процесса распространения фронта пламени в стеклянных трубках до и после конуса. Фоторегистрации соответствуют движению фронта пламени сверху вниз и движению пленки слева направо. Верхняя белая полоса фоторегистрации соответствует регистрации распространения фронта пламени и свечения продуктов реакции в тонкой стеклянной трубке, расположенной до конуса, нижняя белая полоса соответствует регистрации распространения фронта пламени и свечения продуктов реакции в широкой стеклянной трубке, расположенной за конусом. Черная полоса, заключенная между белыми полосами, соответствует длине металлического конуса, где фронт пламени не фотографировался.

Фоторегистрация 3 А соответствует регистрации фронта детонационной волны, распространяющейся по смеси $2H_2 + O_2$ в стеклянной трубке внутреннего диаметра 8 *мм* через металлический конус 8×38 *мм* с углом $\alpha = 23°\,0'$ и в стеклянной трубке внутреннего диаметра 38 *мм*. Как можно видеть по фоторегистрации, фронт детонационной волны распространяется как в стеклянной трубке внутреннего диаметра 8 *мм* до конуса, так и в стеклянной трубке внутреннего диаметра 38 *мм*, после прохождения конуса с одинаковой и строго постоянной скоростью. Скорость детонации в стеклянных трубках в этом опыте равна 2790 *м/сек*, а средняя скорость распространения детонационной волны в конусе — 2660 *м/сек*. В конусе происходит уменьшение скорости распространения детонационной волны, но волна не разрушается. Фоторегистрация 3 Б соответствует регистрации: а) процесса распространения фронта детонационной волны по смеси



Фиг. 3 А. Распространение детонационной волны в стеклянных трубках до и после конуса.



Фиг. 3 Б. Распространение детонационной волны в стеклянных трубках до и после конуса

$2H_2 + O_2$ в стеклянной трубке внутреннего диаметра 8 *мм*; б) разрушения детонационной волны в конусе 8×38 *мм* с углом $\alpha = 33°\ 30'$ и в) процесса быстрого горения смеси в стеклянной трубке внутреннего диаметра 38 *мм*. Детонационная волна разрушается в конусе,как это видно на фоторегистрации. Скорость детонации в стеклянной трубке внутреннего диаметра 8 *мм* равна 2760 *м/сек*, средняя скорость распространения фронта пламени в конусе равна 950 *м/сек*.

В таблице приведены результаты опытов для других смесей. В опыте использовались стеклянные цилиндрические трубки диаметром 5 и 35 *мм*, 8 и 38 *мм*; 10 и 40 *мм* и металлические конусные трубки 5×35 *мм*, 8×38 *мм* и 10×40 *мм*.

Таблица

Размер конусных трубок	5×35 *мм*		8×38 *мм*			10×40 *мм*	
Состав смеси	Угол конуса						
	11°30′	23°0′	23°0′	33°0′	44°0′	11°30′	23°0′
$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2 + 2{,}5\ N_2$	Детонация	Волна разрушается	Детонация	Детонация	Волна разрушается	—	—
$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2 + 4{,}5\ N_2$	Детонация	Волна разрушается	Детонация	Волна разрушается	—	—	—
$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2 + 7{,}5\ N_2$	Волна разрушается	Волна разрушается	Волна разрушается	Волна разрушается	—	Детонация	—
$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2 + 8{,}75\ N_2$	Волна разрушается	Волна разрушается	Волна разрушается	Волна разрушается	Волна разрушается	Волна разрушается	—
$C_6H_{14} + 9{,}5\ O_2$	—	—	—	—	—	Детонация	Волна разрушается
$C_6H_{14} + 9{,}5\ O_2 + 19\ N_2$	—	—	—	—	—	Детонация	—
$C_6H_{14} + 9{,}5\ O_2 + 23{,}75\ N_2$	—	—	—	—	—	Волна разрушается	—
$CH_4 + 2\ O_2$	—	—	—	—	—	Денотация	Волна разрушается

Обсуждение результатов опытов

Вопрос о возможности сферической детонации газовой смеси рассмотрен с позиций современной теории детонации на механизм протекания химической реакции в детонационной волне при детонации газообразной взрывчатой смеси. Ослабление сферической ударной волны зависит как от размера сферической детонационной волны, так и от реакционно-кинетических свойств исследуемой смеси. При заданном размере сферической детонационной волны ослабление сферической ударной волны будет тем больше, чем больше период индукции самовоспламенения исследуемой смеси в условиях сжатия ее сферической ударной волной. При достаточно большом радиусе сферической детонационной волны ослабление сферической ударной волны, вследствие отсутствия потерь из зоны реакции в стенки сосуда, может быть сделано равным или меньшим ослабления плоской ударной волны при детонации смеси в трубке постоянного сечения. Из этого теоретического вывода вытекает, что сферическая детонация газообразной взрывчатой смеси возможна.

Ослабление сферической ударной волны зависит от реакционно-кинетических свойств исследуемой смеси и, если допустить, что распространение устойчивой сферической детонационной волны по смеси становится возможным только тогда, когда ослабление сферической ударной волны не превышает некоторого критического значения, одинакового для всех газообразных смесей (при $\frac{l'}{r} = \text{const}$ для любой газовой смеси), то критический радиус сферической ударной волны, необходимый для инициирования сферической детонации исследуемой смеси, будет тем больше, чем больше значение периода индукции самовоспламенения смеси в условиях сжатия ее сферической ударной волной. Следствием из этого вывода является то, что при экспериментальном решении вопроса о возможности сферической детонации различных газообразных взрывчатых смесей нельзя пользоваться для инициирования сферической ударной волной одного размера. Поэтому неудачи, постигшие исследователей, предпринимавших попытки инициировать сферическую детонацию газообразной взрывчатой смеси, объясняются тем, что в то время не было ясных представлений о процессах, протекающих в детонационной волне, следствием чего явилась ошибочная постановка самого эксперимента. В экспериментальной работе Лафита [3] предпринимались попытки вызвать сферическую детонацию различных газообразных взрывчатых смесей путем впуска плоской детонационной волны в исследуемую смесь из трубки одного диаметра.

При исследовании процесса распространения детонационной волны по газообразной взрывчатой смеси, находящейся в трубке переменного сечения (конус), показано, что детонационная волна остается устойчивой при понижении скорости ее распространения до значения, равного примерно 0,85 скорости детонации этой смеси в трубке постоянного сечения. Особенно важно отметить, что плоская детонационная волна может устойчиво распространяться по смеси не только в трубке постоянного сечения, но и в трубке переменного сечения, если только изменение поверхности ударной волны, распространяющейся во фронте детонационной волны (происходящее вследствие изменения сечения трубки), вызывает ослабление ударной волны в допустимых для данной смеси пределах. Следствием этого вывода, основанного на результатах эксперимента, является то, что мы можем сознательно изменять поверхность детонационной волны от малого размера до любой большой наперед заданной величины без нарушения устойчивости детонационной волны.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в любой газообразной взрывчатой смеси, способной детонировать в трубке постоянного сечения, возможно инициирование и стационарное распространение сферической детонационной волны.

2. Для инициирования сферической детонации необходимый критический радиус сферической ударной волны будет тем больше, чем больше значение периода индукции самовоспламенения смеси в условиях сжатия ее сферической ударной волной.

3. Выведенная из теоретических представлений зависимость ослабления ударной волны от реакционно-кинетических свойств исследуемой смеси, геометрических размеров волны и параметров аппаратуры качественно хорошо подтвердилась на опыте.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
13. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Wendlandt, Z. phys. Chem. 110, 637 (1924) 116, 227 1925.
2. M. Breton. Thèses, Nancy, 1936.
3. P. Laffitte, C. r. 177, 178 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

СВОЙСТВА АТОМОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Трудно назвать в области химии какой-либо закон или же систему, сравнимые по значимости, широте охвата и разнообразию применений с периодическими законом и системой химических элементов, предложенных Менделеевым в 1869 г. Все, что оказывалось в мнимом противоречии с этим великим обобщением, постепенно устранялось с прогрессом знания, в то время как все следствия получали поддержку опытом, демонстрировавшим тем самым не только истинность закона, но и его силу как рабочего средства, позволяющего предвидеть новое.

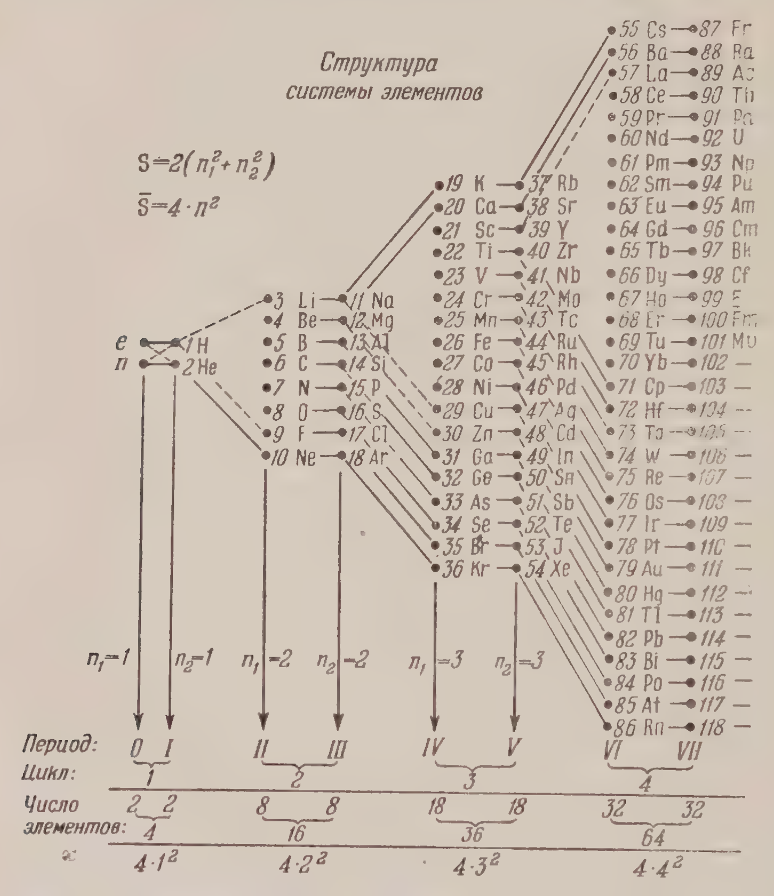
Среди разнообразных свойств элементов, охватываемых периодическим законом, основу основ с самого начала составляли, конечно, химические свойства. Однако благодаря разнообразным связям, существующим между качествами тел природы, многие физико-химические и даже собственно физические свойства, и притом не только атомов, но и молекул и кристаллов, обнаружили то или же иное подчинение менделеевскому закону.

К обсуждению этой проблемы может быть привлечена и химическая термодинамика, поскольку в ней «химизм» также является основным предметом внимания и поскольку убыль свободной энергии является истинной мерой химического сродства. Свободная же энергия находится в определенном отношении к двум другим функциям состояния, к энтальпии и к энтропии. Первая из них, знакомая химикам в качестве теплоты химической реакции, прежде всего оказалась объектом исследования. Сначала Лоури в 1882 г., а позже и сам Менделеев [1] констатировали периодичность теплот образования простых химических соединений, причем сравнительно недавно нам удалось установить простое и грубое правило термохимической логарифмики [2], позволяющее уже в математической форме связать между собой теплоты реакций с основными характеристиками атомов в системе Менделеева. Еще ранее, а именно в 1945 г., нами была открыта периодичность ионных и абсолютных энтропий [3], интересная тем, что энтропия — единственная термодинамическая функция состояния, известная нам по своему абсолютному значению. Здесь приведены только некоторые примеры, имеющие известное отношение к дальнейшему изложению, вообще же говоря, можно было бы очень долго перечислять разнообразные и плодотворные применения периодического закона.

Значит ли это, что этот закон (равно как и вытекающая из него система), в истинности которого нет никаких сомнений, является каким-то фетишизированным и неограниченным абсолютом, везде, всегда и независимо от любых условий справедливым? В химии не существует таких абсолютных законов, так же как и не существует предела познанию материи. Как и все законы природы, менделеевский закон имеет вполне определенные рамки своей приложимости, за пределами которых его действие прекращается. Одной из задач данного краткого сообщения и является качественное и количественное установление границ его применимости.

Для этого следует прежде всего напомнить, так сказать, генеральную

линию менделеевского открытия: периодичность зависимости химических свойств атомов от физической их характеристики, а именно от атомного веса, или же, точнее, от порядкового номера. Развитие этой генеральной линии повело к плодотворному взаимодействию исследований в областях электронной теории строения материи и периодического закона, а результатом явилось создание электронной теории строения атомов и химической связи. Приводимая ниже (фиг. 1) периодическая система элементов, предложенная еще Менделеевым, разработанная далее Бором и Томсоном и несколько видоизмененная рядом авторов, в том числе и нами [4], по существу говоря, выражает собою естественную классификацию атомов по строению их электронных оболочек.



Фиг. 1. Ступенчатая форма периодической системы химических элементов Менделеева

Не будет преувеличением утверждение, что там, где есть химизм, есть и периодический закон, а где есть менделеевская периодичность, там имеет место и периодичность электронного окружения атомных ядер. А отсюда вытекает, что для атомов, в силу тех или же иных причин лишенных правильного электронного антуража, не приложимым будет и периодический закон Менделеева.

Хотя это утверждение можно рассматривать как бесспорное, однако, не будучи подвергнуто специальному рассмотрению и исследованию, оно остается не более чем простой декларацией. Нетрудно установить само направление необходимого теоретического исследования; оно вытекает естественным путем из изучения строения оболочек атомов в свете принципа запрета Паули. Как известно, начало индивидуальности, столь

характерное для системы Менделеева, дается названным принципом, утверждающим невозможность существования в атоме двух электронов, одинаковых по всем четырем квантовым числам.

Так же хорошо известно, однако, что принцип Паули еще недостаточен для вывода периодического закона и системы. Приходится прибегать к представлению о возникновении в атомах незаполненных в соответствии с ним уровнях, о недостроенных электронных оболочках, примером чему может служить атом кальция, где двум внешним электронам энергетически выгоднее разместиться на четвертом уровне энергии, несмотря на принципиальную возможность доукомплектования предыдущего и полностью еще незавершенного третьего уровня (табл. 1).

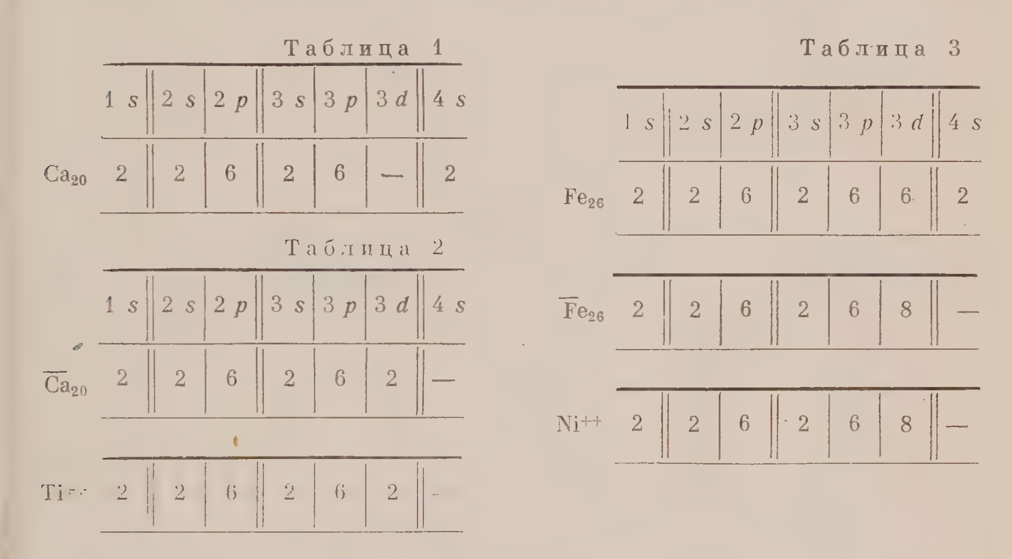


Таблица 1

	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s
Ca_{20}	2	2	6	2	6	—	2

Таблица 2

	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s
$\overline{Ca}_{20}$	2	2	6	2	6	2	—
Ti^{++}	2	2	6	2	6	2	—

Таблица 3

	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s
Fe_{26}	2	2	6	2	6	6	2
$\overline{Fe}_{26}$	2	2	6	2	6	8	—
Ni^{++}	2	2	6	2	6	8	—

Представляется вполне возможным путем вмешательства извне перевести внешние два электрона на более глубокую орбиту $3d$. Для этого необходимо давление, достаточное для сжатия электронных оболочек. Тогда электроны перейдут на более близкую к ядру орбиту, не нарушая этим ни в какой мере принцип запрета Паули. Тут же возникает важный и интересный вопрос: будет ли таким образом нарушена химическая природа кальция как элемента? Несомненно, да, ибо его электронное строение делается уже совсем другим, как это отчетливо видно на табл. 2.

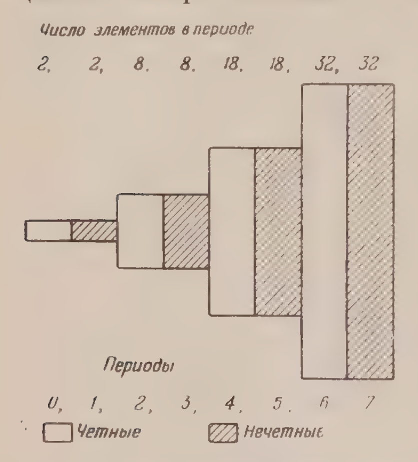
Ядро атома после описанного выше превращения осталось неизменным, что, впрочем, и несущественно, поскольку оно не принимает участия в химическом процессе. Осталось неизменным и число электронов. Но химическая характеристика изменилась, поскольку изменились как электронные орбиты, так и энергии электронов. При том же электронном «составе» их расположение в пространстве стало иным; перед'нами — электронная изомерия атомов. Изомер атома Ca, назовем его «изокальций» и обозначим Ca, является уже обладателем соответственно иных, можно было бы сказать, вырожденных химических свойств. Это следует хотя бы из того, что в отличие от прежней структуры, когда он находился в четвертом периоде системы, соответственно локализации его внешних электронов на четвертой орбите, теперь его электроны уже не простираются далее третьей орбиты и он должен находиться поэтому в третьем периоде системы элементов. «Изокальций» является скорее уже аналогом известного нам иона титана, как это видно из табл. 2.

Другим любопытным примером возможности атомной изомерии способен служить атом железа. В нижеприводимой табл. 3 нами представлены: нормальный атом железа, его электронный изомер «изожелезо» и неполный

изомер (наличие только электронной изомерии; заряды ядер неодинаковы) или же аналог «изожелеза», обыкновенный ион никеля.

Итак, электронная изомеризация атомов под давлением способна существенно изменить химические свойства, поскольку химизм определяется электронным строением внешних оболочек, а это и представляет собой то, что мы назвали вырождением химических свойств атомов. Разумеется, такое своеобразное «вдавливание» электронов на незаполненные, более глубокие, хотя и дозволенные принципом запрета, слои, что делается возможным для элементов, стоящих после неона, т. е. начиная с третьего периода, радикально сказывается как на свойствах, так, следовательно, и на положении элемента в периодической системе.

Если хорошо знакомая нам форма системы Менделеева с ее чередующимися попарно четными и нечетными периодами, включающая атомы с достраивающимися оболочками, разделялась (фиг. 2) на семь периодов, то новая система «вырожденных» атомов должна выглядеть гораздо проще и содержать только пять периодов вместо семи. При каких же давлениях способно осуществляться подобное превращение атомов? Пользуясь квантовой теорией металлов, развитой Вигнером и Зейтце, Штернхеймер[5] рассчитал работу перехода электрона в атоме цезия с $6f$- на $5d$-уровень. Перечислив его результаты на давление, мы получаем 45 000 *атм*. Такое давление вполне реализуемо даже в лабораторных условиях. Правда, для цезия, обладающего атомом большого радиуса, эта работа является наименьшей, для других атомов она может увеличиться в 2—3 раза. Все же это и другие подобные ему исследования показывают, что, начиная с величин давлений порядка 50 000—120 000 *атм*, электронная изомеризация вполне возможна.



Фиг. 2. Схематическое изображение чередования четных и нечетных периодов в системе Менделеева

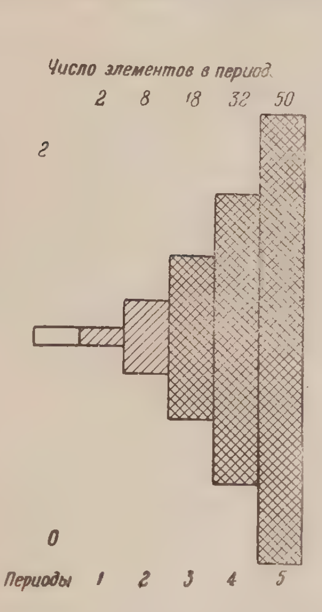
Отвечающая этим термодинамическим условиям периодическая система химических элементов находится уже в полном соответствии с принципом Паули. Атомы не содержат «вакантных» или же незаполненных квантовых уровней. Границами этих периодов (не считая нулевого периода) будут попрежнему гелий и неон в первом и втором периодах, сохраняющих нормальное строение, и затем в периодах, отвечающих элементам с «вырожденными» химическими свойствами, никель—в третьем и неодим—в четвертом периодах (фиг. 3)

Попытаемся теперь подойти к вопросу об осуществимости еще более глубоких превращений в структуре атомов, ведущих уже не к изменению химизма, а к полной его потере.

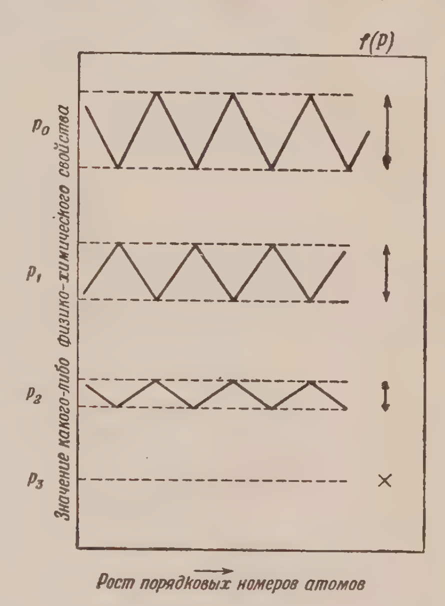
Здесь также невозможно строгое решение вопроса и существующие научные данные допускают лишь сугубо приближенный подход. Но и здесь этот подход может контролироваться и квантово-механическими расчетами (например для водорода расчетами Рамсея) и, как увидим ниже, сопоставлением с данными сейсмометрии. Точно так же как в принятом в геохимии графическом изображении кларков, мы будем пользоваться графиком, в котором давления даны по логарифмической шкале, что всегда удобно при оперировании с большими числами; существенным для нас является лишь получение более или менее плавной кривой, соединяющей все точки, включая сюда и отвечающую данным сейсмологии; ее уравнение для нас несущественно.

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотрение зависимости периодических изменений различных свойств от давления. К сожалению, выбор здесь более чем ограничен; достаточно материала имеется в настоящее время только для одного свойства — сжимаемости.

Еще Ричардс установил периодичность изменения сжимаемости простых тел (элементов) с атомным весом. Использовав аналогичные данные Бриджмена для 30 000 и для 100 000 *атм*, Верещагин и Лихтер [6] показали, что периодичность проявляется вплоть до этих больших давлений, хотя ее проявления делаются все менее и менее отчетливыми. Это лучше всего



Фиг. 3. Схема периодической системы, включающая атомы с вырожденными химическими свойствами (клетчатая штриховка)



Фиг. 4. Схема «функции периодичности» при разных давлениях. Величина «функции периодичности» для разных давлений представлена стрелками в правой части рисунка

видно из фиг. 4, где сверху вниз, от меньших давлений к большим, грубо схематически представлено уменьшение диапазона периодических изменений данного свойства с ростом порядковых номеров элементов. Введем в рассмотрение функцию периодичности $f(P)$, представляющую собой расстояние (на фиг. 4, стрелка справа) между пунктирными линиями, ограничивающими собой наблюдаемые колебания, дающую, так сказать, «разгон» периодических изменений. Очевидно, чем меньше значение этой функции, тем слабее проявляется периодичность, обращение же ее в нуль отвечает полному исчезновению последней.

В табл. 4 дана функция периодичности, вычисленная нами по приводимым Верещагиным и Лихтер данным, в зависимости от давления, выражаемого нами, как об этом уже говорилось, в $\lg p$ (фиг. 5). Там же дана глубина погружения в земной шар, отвечающая давлению. Хотя для какого-либо другого свойства, чем сжимаемость, весьма вероятно получится несколько иная картина, однако нет оснований думать, что различия будут очень велики, а потому уже имеющиеся данные могут быть использованы для некоторых обобщений.

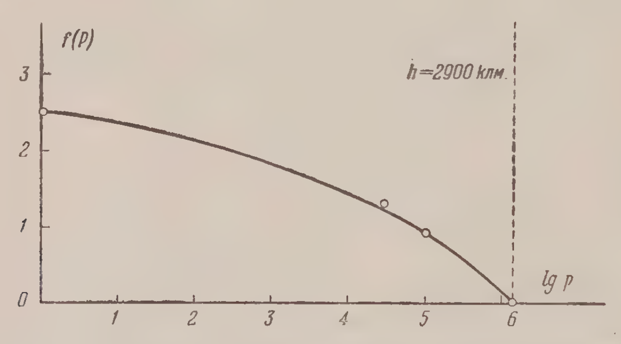
Точки, представляющие на фиг. 5 данные табл., ложатся на плавную кривую, пересекающую нулевое значение функции периодичности при давлениях, приблизительно в 1 400 000 *атм* ($\lg p = 6{,}15$). Хотя это и очень грубая экстраполяция, в которой можно допустить ошибку в пределах такой огромной величины, как 100 000 *атм*, в основных чертах

мы получаем правильный порядок величины. При этих давлениях, следовательно, уже исчезают какие бы то ни было химические свойства вещества, исчезает правильность послойного расположения электронов вокруг атомного ядра и мы имеем лишь безличные ядра, иммерсированные в общей электронной плазме, — универсальное металлическое состояние материи.

Таблица 4

Давление p в *атм*	Функция периодичности $f(P)$	Логарифм давления $\lg p$	Глубина h в *км*
1	2,5	0,00	—
30 000	1,3	4,48	—
100 000	0,9	5,00	—
(1 400 000)	0,0	(6,15)	(2 900)

Можно ли найти какие-либо экспериментальные, если и не прямые, то по крайней мере косвенные подтверждения правильности оценки порядка рассматриваемых нами величин? Ответ на это дают сейсмологические данные.

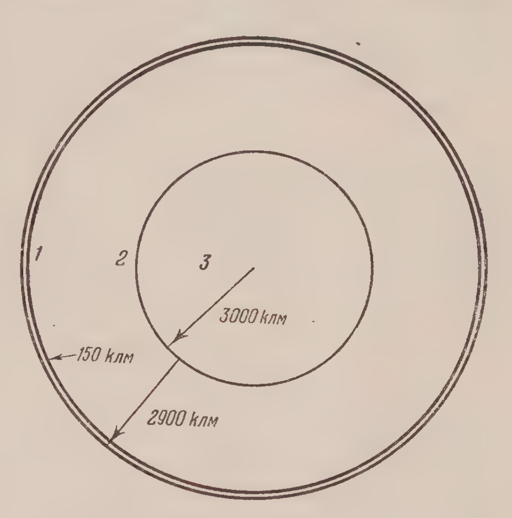


Фиг. 5. График изменения функции периодичности с давлением

Изучение прохождения сейсмических волн [7] по различным направлениям в земном шаре дает со всей определенностью два важных порога в состоянии вещества: более или менее размытый, на глубине ~ 100 *км*, отвечающей толщине земной коры — так называемая поверхность Мохоровичича, и затем — на глубине 2900 *км*. Давление на первой глубине отвечает диапазону 50 000—100 000 *атм*, на второй — $\sim 1\,400\,000$ *атм* в хорошем совпадении с оценками, найденными нами путем, совершенно независимым от геофизических и геохимических методов. Поскольку фазовая гомогенность (вернее, агрегатная неизменяемость) по всей глубине земного шара в настоящее время не вызывает сомнений, это совпадение трудно рассматривать иначе, как подтверждение оценок тех именно давлений, при которых происходит резкое изменение в электронном строении вещества. Вместе с тем отсюда могут быть сделаны существенные для геохимии выводы. Очевидно, в земной коре до глубины ~ 100 *км* развертываются химические реакции по известным нам законам, элементы следуют периодической системе Менделеева. Здесь мы имеем геосферу, которую можно было бы назвать зоной нормального химизма. Глубже, вплоть до начала ядра или же центрисферы, господствуют давления, при которых электронные оболочки атомов максимально возможным образом вдавлены, свойства вырождены — это зона вырожденного химизма, где закон Менделеева в обычной его форме уже неверен и принимает иное

начертание. Наконец ядро, или же центрисфера Земли, — зона нулевого химизма, где давления столь велики, что никаких проявлений химических свойств нет и периодическая система химических элементов утрачивает всякое значение; здесь возможна только ядерная периодичность. Такая «геохимическая модель» Земли, представленная на фиг. 6, кстати, находится в полном соответствии с чисто геологическими представлениями о коре, эклогитовой геосфере и ядре, границы которых определяются теми же давлениями и глубинами и таким образом дополняют геологическую картину с позиций химии.

Таково влияние высоких и сверхвысоких давлений на свойства атомов. Из чисто теоретических соображений можно таким образом предвидеть электронную изомеризацию атомов, ведущую к радикальному изменению их химических свойств, а значит, и к изменению всей структуры периодической системы элементов Менделеева, и можно предвидеть и полную аннигиляцию химизма, отвечающую полному прекращению действия менделеевского периодического закона атомов химических элементов. Вместе с учетом роста давлений по мере погружения в недра земного шара это позволяет разделить Землю на три геосферы — нормального, вырожденного и нулевого химизма.



Фиг. 6. Зоны земного шара: *1* — нормального химизма; *2*— вырожденного химизма; *3* — нулевого химизма

Но этого мало, так как на нынешний день мы можем, не ограничиваясь качественной стороной решения проблемы, наметить и количественный подход, уточняющий получаемый ответ. Грубо ориентировочные оценки эффекта действия давления на строение электронных оболочек совпадают по порядку величины с сейсмологическими и геологическими оценками давлений, свойственных границам этих глубинных зон нашей планеты,— границам земной коры и ядра, или же центрисферы. Намечается таким образом возможность уже более или же менее количественного суждения о вероятных границах применимости периодического закона химических элементов Менделеева в природе.

Как и всякое строгое и разумное ограничение действенности научного обобщения, оно способно только упрочить и далее утвердить этот величайший по своей значимости закон химии.

ВЫВОДЫ

По мере сжатия атомов химических элементов до сверхвысоких давлений: а) сначала происходит переход электронов на незаполненные, но допустимые принципом запрета Паули глубокие энергические уровни, что ведет к «вырождению» нормальных химических свойств атомов и видоизменяет весь строй периодической системы элементов; б) затем происходит «раздавливание» электронных оболочек и «обобществление» электронов, ведущее к полному устранению химических различий между частицами и к возникновению универсального металлического состояния материи.

Рассмотрены термодинамические, квантово-химические и сейсмологические данные, подтверждающие сформулированные выше положения; высказана гипотеза о зональном строении земного шара и о физико-химических свойствах геохимических оболочек.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
5. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, 2, 1928, стр. 284 (доп. 416).
2. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 568.
3. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН 1944, 99.
4. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 3 и 12.
5. R. Sternheimer, Phys. Rev. 78, 235 (1950).
6. Л. А. Верещагин и А. Лихтер, ДАН 86, 745 (1952).
7. В. Ф. Бончковский, Внутреннее строение Земли, Изд. АН СССР, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Л. Г. МАКАРОВА и М. К. МАТВЕЕВА

РАСПАД И ОБРАЗОВАНИЕ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 9. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ФТОРСИЛИКАТА ФЕНИЛДИАЗОНИЯ

В предыдущих работах Несмеяновым и одной из нас показан гетеролитический характер распада борофторида фенилдиазония в реакциях ориентации земещения в бензольном кольце [1], в реакциях с непредельными полярными соединениями [2] и в реакциях с нитрилами [3]. Можно предполагать, что фторсиликат фенилдиазония также будет распадаться гетеролитически:

$$(C_6H_5 \mid : N_2)_2 \mid : SiF_6 \rightarrow 2C_6H_5^{+} + N_2 + SiF_6'',$$

на что указывает образование арилфторидов при термическом разложении фторсиликатов арилдиазониев [4], аналогичное синтезу арилфторидов из борофторидов арилдиазониев Бальца и Шимана [5]. Кроме того, для фторсиликатов арилдиазониев, так же как и для борофторидов арилдиазониев, трудно предположить гомолитический тип распада из-за малой вероятности образования атома фтора.

Как и для борофторида фенилдиазония, доказательством гетеролитического распада фторсиликата фенилдиазония может служить реакция ориентации замещения в бензольном кольце и реакция с нитрилами. В случае гетеролитического распада фторсиликата фенилдиазония образующийся фенилкатион как электрофильный реагент должен вступать в бензольное кольцо, содержащее метаориентирующий заместитель в метаположении, а при разложении в ароматических нитрилах фенилкатион, кроме того, может присоединяться по месту наибольшей плотности электронов в молекуле нитрила — к азоту нитрильной группы.

Мы провели разложение фторсиликата фенилдиазония в замещенном бензоле, содержащем ориентант второго рода — в нитробензоле, метиловом и этиловом эфирах бензойной кислоты, ацетофеноне, бензонитриле и, кроме того, в бензилцианиде. При разложении фторсиликата фенилдиазония в нитробензоле происходит вступление образующегося фенилкатиона в метаположение к нитрогруппе и образуется метанитродифенил. Разложение в этиловом и метиловом эфирах бензойной кислоты дает после омыления метадифенилкарбоновую кислоту. Наряду с вступлением фенила в метаположение к карбалкоксильной группе происходит также в незначительной степени вступление его в параположение к карбалкоксилу. Количества образующихся мета- и параизомеров относятся приблизительно, как 10 : 1 (для этил- и для метилбензоата). Образование, наряду с метаизомером, в меньшем количестве также и параизомера неудивительно, так как карбалкоксильная группа относится, как известно, к метаориентантам средней силы. При разложении в эфирах бензойной кислоты происходит также переэтерификация и образуется фениловый эфир бензойной кислоты, что интерпретируется нами как воздействие фенилкатиона на карбалкоксильную группу.

При разложении фторсиликата фенилдиазония в нитрилах кислот, так же как и при разложении в них борофторида фенилдиазония, происходит присоединение фенилкатиона к азоту нитрильной группы и образуются после обработки водой анилиды соответствующих кислот. При разложении в бензилцианиде анилид фенилуксусной кислоты образуется с выходом 36%, при разложении в бензонитриле бензанилид образуется с выходом 28% от теорет. Так же, как и при разложении борофторида фенилдиазония в нитрилах и в отличие от разложения в них гомолитически распадающихся диазосоединений [6], при разложении в нитрилах фторсиликата фенилдиазония не происходит ни образования кетонов, ни вступления фенила в бензольное кольцо. Образования тримеров нитрилов, возникновение которых при разложении в нитрилах борофторида фенилдиазония обязано, повидимому, полимеризующему действию фтористого бора, при разложении в нитрилах фторсиликата фенилдиазония не наблюдается.

Продукты разложения фторсиликата фенилдиазония в ацетофеноне те же, что и продукты разложения в нем борофторида фенилдиазония, и отличны от продуктов разложения в ацетофеноне гомолитически распадающихся диазосоединений. При разложении фторсиликата фенилдиазония в ацетофеноне происходит вступление фенилкатиона в бензольное кольцо ацетофенона. Фенилкатион при этом вступает к ацетогруппе преимущественно в метаположение, что было доказано превращением соответствующей фракции галоформенной реакцией в метадифенилкарбоновую кислоту. Кроме того, в меньшей степени, произошло вступление фенила также и в параположение к ацетогруппе и был выделен парафенилацетофенон. Количества образовавшихся мета- и параизомеров относятся, как 4 : 1. В этом случае также следует иметь в виду известную относительную слабость ацетогруппы как метаориентанта. При разложении гомолитически распадающегося диазосоединения — фенилазокарбоновокислого калия в ацетофеноне [7] — не происходило вступления фенила в бензольное кольцо, продуктом реакции явился димер радикала $\cdot CH_2COC_6H_5$ — 1,4-дифенилбутандион-1,4.

Таким образом, фенил, образующийся при разложении фторсиликата фенилдиазония, атакует место наибольшей электронной плотности молекул нитрилов — азот нитрильной группы, метаположения в бензольном кольце, содержащем метаориентанты, карбалкоксильную группу эфиров бензойной кислоты, что указывает на катионоидный характер этого фенила и гетеролитический тип распада генерирующей его диазониевой соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение фторсиликата фенилдиазония

Реакции проводились в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой с масляным затвором, обратным холодильником и термометром. Четвертое отверстие служило для внесения диазониевой соли.

а) Разложение в нитробензоле. В нагреваемые до 75° 150 *г* нитробензола внесено небольшими порциями в течение 2 час. 49 *г* фторсиликата фенилдиазония. Реакционная смесь окрашивается в темный цвет, происходит небольшое повышение температуры и слабое выделение дыма. По окончании внесения фторсиликата температура поднялась до 80°, при этом произошло небольшое вспенивание реакционной массы, вскоре прекратившееся. Смесь перемешивалась при 79—80° в течение 45 мин. На следующий день густая темная реакционная масса была залита бензолом, при этом выделилась смола, которая много раз промыта бензолом. Бензольные вытяжки промыты 10%-ным едким натром (при этом выделилась еще смола, которая отфильтрована), водой, высушены сульфатом натрия. Остаток после отгонки бензола и в вакууме нитробензола перегнан: т. кип. 150—164° (7 *мм*), 2,5 *г*. Вещество полностью закристаллизо-

валось. После кристаллизации из метилового спирта температура плавления полученного вещества и температура плавления вещества, смешанного с заведомым метанитродифенилом, 60°.

б) Разложение в метилбензоате. В нагреваемые до 105° 116 *г* метилбензоата внесено в течение 45 мин. 33 *г* диазониевой соли. Разложение началось сразу, с выделением белого дыма. По окончании внесения смесь выдерживалась при 150° в течение часа. На следующий день реакционная смесь растворена в эфире, эфирный раствор промыт 10%-ным едким натром, водой, высушен сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получена фракция I, т. кип. до 90° (4 *мм*) — метилбензоат; фракция II, т. кип. 125—150° (4 *мм*), 2,48 *г*—жидкость; фракция III, т. кип. 150—165°, 0,9 *г*—частично закристаллизовалась. Фракция II омылена кипячением с 20 *мл* 20%-ного водного едкого натра в течение 10 час., несколько капель неомылившегося масла извлечены эфиром, щелочной слой подкислен 15%-ной серной кислотой, к нему прибавлен избыток концентрированного раствора соды и перегнано с паром. Дестиллат дает слабую реакцию на фенол с хлорным железом и бромной водой. Содовый раствор подкислен серной кислотой, выпавший осадок кристаллизован из этилового спирта, температура плавления и температура плавления смешанной пробы с заведомой метадифенилкарбоновой кислотой 164°, вес 0,8 *г*.

Выделившийся во фракции III осадок кристаллизован из этилового спирта, температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым метиловым эфиром парадифенилкарбоновой кислоты 117°. Фильтрат от осадка из фракции III подвергнут омылению и последующей обработке в условиях обработки и омыления фракции II. Реакция на наличие фенола дестиллата от перегонки содового раствора слабая. Остаток в перегонной колбе разбавлен водой, нерастворившийся осадок отфильтрован и кипятился с концентрированной соляной кислотой в течение 15—20 мин. Образовавшийся осадок перекристаллизован из этилового спирта, весит 0,05 *г*. Температура плавления и смешанная температура плавления с заведомой парадифенилкарбоновой кислотой 222°.

в) Разложение в этилбензоате. В нагреваемые до 105° 130 *г* этилбензоата в течение 40 мин. внесено 38 *г* диазониевой соли. Происходило выделение пузырьков газа и белого дыма. По окончании внесения смесь перемешивалась при 110° в течение часа, затем растворена в эфире, промыта 10%-ным едким натром, водой, высушена хлористым кальцием. После отгонки эфира и в вакууме большей части этилбензоата остаток перегнан в вакууме: получены фракция I, т. кип. 68° (3 *мм*)—этилбензоат; фракция II, т. кип. 100—136° (3 *мм*), 1,1 *г*; фракция III, т. кип. 136—155° (3 *мм*), 3,3 *г*. Фракция II после омыления и дальнейшей обработки в условиях омыления фракции II в опыте с метилбензоатом дала слабую реакцию на фенол; осадок, выделившийся от подкисления, представлял собой бензойную кислоту. Фракция III при охлаждении частично закристаллизовалась. Кристаллы отделены, перекристаллизованы из спирта, вес 0,6 *г*, температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым фенилбензоатом 69—70°.

Отделенное от кристаллов масло омылялось кипячением с 30%-ным раствором едкого натра в метиловом спирте, после отгонки метилового спирта залито водой, нерастворившийся осадок отсосан, прокипячен с концентрированной соляной кислотой, перекристаллизован из этилового спирта. Температура плавления и смешанная температура плавления с заведомой парадифенилкарбоновой кислотой 222°, вес 0,08 *г*. Фильтрат от осадка натриевой соли парадифенилкарбоновой кислоты после подкисления выделил осадок, перекристаллизованный из петролейного эфира и этилового спирта. Температура плавления и смешанная температура плавления с заведомой метадифенилкарбоновой кислотой 163—164°, вес 1,01 *г*.

г) **Разложение в бензонитриле.** В нагретые до 90° 74 *г* бензонитрила внесено в течение часа 38 *г* диазониевой соли. После этого происходила выдержка в течение часа при 80°. Смесь растворена в эфире, промыта 10%-ным едким натром, при этом выделился осадок, который отсосан (осадок А), эфирный раствор промыт водой, высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира и в вакууме бензонитрила, перегнано в вакууме. Получено: фракция I, т. кип. 73—166° (3 *мм*), 2,5 *г*; фракция II, т. кип. 166—200° (3 *мм*), 7,4 *г*; фракция III, т. кип. 255—275° (3 *мм*), 3,02 *г*.

Фракция I закристаллизовалась не полностью. Кристаллы отделены от масла, после кристаллизации из спирта т. пл. 163°, вес 1,3 *г*. Фракция II полностью закристаллизовалась; после кристаллизации из спирта температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым бензанилидом 163°. Фракция III представляет собой карамелеобразную вязкую массу, из которой после кристаллизации и вымораживания удалось выделить еще 1 *г* бензанилида. Осадок А весит 1,5 *г*, т. пл. 163°; он представляет собой также бензанилид. Всего получено бензанилида 10,95 *г*, 28% от теорет.

д) **Разложение в бензилцианиде.** 42 *г* (1 *мол*) фторсиликата фенилдиазония внесено в течение полутора часов в нагреваемые до 90° 70 *г* (5 *мол*) бензилцианида. Реакционная масса сразу потемнела, разложение шло энергично, с выделением белого дыма и азота; выдержка 1 час при 80°. По охлаждении смесь растворена в эфире; эфирный раствор промыт 10%-ным раствором едкого натра, водой, высушен сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира и бензилцианида перегнан в вакууме. Получено: фракция I, т. кип. 155—195° (5 *мм*), 6 *г*; фракция II, т. кип. 200—240° (5 *мм*), 14,7 *г*.

Фракция I частично закристаллизовалась. Кристаллы отсосаны, кристаллизованы из гептана и этилового спирта, температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым анилидом фенилуксусной кислоты 114°, вес 4 *г*. Фракция II полностью закристаллизовалась. После кристаллизации из спирта т. пл. 114°. Всего получено анилида фенилуксусной кислоты 18,7 *г*, 36% от теорет. Маточники от кристаллизации анилида фенилуксусной кислоты после отгонки растворителей кипятились с концентрированной соляной кислотой 12 час. Солянокислый раствор перегнан с паром. Дестиллат извлечен эфиром, эфир отогнан, остаток подщелочен и вновь перегнан с паром, второй отгон извлечен эфиром; после сушки и отгонки эфира получено несколько капель вязкого масла, которое после обработки 2,4-динитрофенилгидразином в этиловом спирте и соляной кислоте дало весьма незначительное количество осадка; т. пл. 231—234° (температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона фенилбензилкетона 204°).

е) **Разложение в ацетофеноне.** 42 *г* (1 *мол*) фторсиликата фенилдиазония внесено в течение 1,5 часа в нагретые до 75° 71,6 *г* (5 *мол*) ацетофенона. Температура во время внесения поднялась до 80°. Выдержка при 80° в течение часа. По охлаждении смесь растворена в эфире, промыта 10%-ным едким натром, водой, высушена сульфатом натрия. После отгонки эфира и в вакууме большей части ацетофенона, перегнана в вакууме. Получено: фракция I, т. кип. 75—120° (5 *мм*), 3,5 *г*; фракция II, т. кип. 120—205° (5 *мм*)), 5,6 *г*; фракция III, т. кип. 205—265° (5 *мм*), 6,3 *г*.

Фракция II еще раз разогнана в вакууме: фракция I′, т. кип. 100—150° (5 *мм*), 0,31 *г*; фракция II′, т. кип. 157—159° (5 *мм*) 1,63 *г*; фракция III′, т. кип. 159—160° (5 *мм*), 1,26 *г*.

Фракция II′ растворена в диоксане и обработана в щелочном растворе раствором иода в иодистом калии. Фильтрат от выделившегося иодоформа после отгонки диоксана и подкисления соляной кислотой выделил осадок. После кристаллизации из этилового спирта его температура плавления и смешанная температура плавления с заведомой метадифенилкарбоновой кислотой 162—163°. Фракция III′ закристаллизовалась; после кристал-

лизации из ацетона температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым парафенилацетофеноном 118—119°, 0,4 *г*. Фракция III подвергнута такому же галоформенному расщеплению, как фракция II'. Получено 1,5 *г* метадифенилкарбоновой кислоты. После кристаллизации из спирта ее температура плавления и смешанная температура плавления с заведомой метадифенилкарбоновой кислотой 162—163°. Всего получено метадифенилкарбоновой кислоты 1,8 *г*.

ВЫВОДЫ

1. Фенил, образующийся при разложении фторсиликата фенилдиазония в производных бензола, содержащих метаориентирующие группы, вступает к ним в метаположение, при разложении в нитробензоле, давая метанитродифенил, в эфирах бензойной кислоты, главным образом метадифенилкарбоновую кислоту (а также фенилбензоат), в ацетофеноне главным образом метафенилацетофенон. При разложении в бензонитриле и бензилцианиде образуются анилиды соответственно бензойной и фенилуксусной кислот.

2. Эти реакции доказывают гетеролитический тип распада фторсиликата фенилдиазония с образованием при его разложении фенилкатиона.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
8. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 213.
2. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Уч. зап. МГУ **132**, 109 (1950).
3. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 1019.
4. P. H. Check, R. H. Wiley, A. Roe, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1863 (1949).
5. G. Balz, G. Schiemann, Ber. **60**, 1186 (1927).
6. W. E. Hanby, W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1939**, 1792; M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2339 (1924).
7. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Уч. зап. МГУ **132**, 117 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и Н. П. ГРЕЧКИН

О СТРОЕНИИ ОЛОВОФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Несколько лет назад мы и Пудовик получили ряд представителей нескольких типов оловофосфорорганических соединений действием на эфиры кислот трехвалентного фосфора некоторых алкилоловогалогенидов [1—4]. Аналогичные синтезы были проведены Арбузовым и Пудовиком с алкилгалогенидами кремния [5] и Камай и Белороссовой с алкилгалогенидами мышьяка [6]. Мы предполагали, что все эти реакции будут иметь направление, аналогичное арбузовской перегруппировке, и в результате будут получаться вещества с прямой связью олово—фосфор и кремний—фосфор.

$$(RO)_3P + R_3SnHal \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}SnR_3 + RHal \qquad (1а)$$

$$2\,(RO)_3P + R_2SnHal_2 \rightarrow \left[(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\right]_2 SnR_2 + 2RHal \qquad (1б)$$

$$PhP(OR)_2 + R_3SnHal \rightarrow \begin{matrix}Ph\\ RO\end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P}SnR_3 + RHal \qquad (2а)$$

$$2PhP(OR)_2 + R_2SnHal_2 \rightarrow \left[\begin{matrix}Ph\\ RO\end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P}\right]_2 SnR_2 + 2RHal \qquad (2б)$$

$$Ph_2POR + R_3SnHal \rightarrow Ph_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}SnR_3 + RHal \qquad (3а)$$

$$2Ph_2POR + R_2SnHal_2 \rightarrow \left[Ph_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\right]_2 SnR_2 + 2RHal \qquad (3б)$$

$$(RO)_3P + R_3SiHal \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}SiR_3 + RHal \qquad (4)$$

При разложении таких веществ соляной кислотой нужно было ожидать образования алкилоловохлоридов и соответственно фосфористой, фенилфосфинистой и дифенилфосфинистой кислот. В действительности во всех случаях нам удалось выделить соответствующие производные олова и только в случае разложения продуктов реакции (3) удалось выделить и идентифицировать дифенилфосфиновую кислоту, образование которой можно было объяснить окислением первоначально образовавшейся дифенилфосфинистой кислоты.

В 1950 г. опубликованы две статьи Малатеста с сотрудниками [7, 8], в которых они по-новому интерпретируют течение реакций (1—4) и строение конечных олово- и кремнийфосфорорганических соединений. Малатеста считает, что при реакции триэтилфосфита с триэтилоловоиодидом и диэтилоловодииодидом, а также триэтилбромсиланом фосфит предварительно изомеризуется в этиловый эфир этилфосфиновой кислоты, который в дальнейшем, вступая в реакцию с галогенидом олова или кремния, дает соответствующий станноловый или силаноловый эфир этилфосфиновой кислоты, например:

$$(C_2H_5O)_3P \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - C_2H_5$$

$$C_2H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_3SnJ \rightarrow C_2H_5\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)\,[OSn(C_2H_5)_3] + C_2H_5J$$

При действии на этиловый эфир этилфосфиновой кислоты того же производного олова получается такое же соединение, не дающее депрессии при смешанной пробе с продуктом, полученным из реакции с фосфитом. Из продуктов гидролиза была выделена только этилфосфиновая кислота.

Проверив результаты наших прошлых работ, мы пришли к выводу, что интерпретация Малатеста верна. Подвергнув гидролизу относительно большое количество вещества, полученное по уравнению (2 б), мы выделили с довольно хорошим выходом фенилэтилфосфиновую кислоту, образование которой находится в соответствии с течением реакции, по Малатеста, и опровергает течение реакции по схеме арбузовской перегруппировки. При взаимодействии этилового эфира фенилэтилфосфиновой кислоты с диалкилоловодииодидом был получен продукт, аналогичный продукту из реакции между фенилфосфинистым эфиром и тем же производным олова:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P} - OC_2H_5 + (C_2H_5)_2SnJ_2 \rightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P} - O - \right]_2 Sn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5J,$$

$$C_6H_5P(OC_2H_5)_2 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P} - OC_2H_5,$$

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P} - OC_2H_5 + (C_2H_5)_2SnJ_2 \rightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P} - O - \right] Sn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5J.$$

В случае реакции алкилгалогенидов олова с дифенилфосфинистым эфиром течение реакции по Малатеста и образование продукта со связью P—O—Sn невозможно, так как эфир изомеризуется в окись дифенилфосфина, которая не реагирует с алкилгалогенидами олова. Тщательно очистив продукты реакции этилового эфира дифенилфосфинистой кислоты с диэтилоловодихлоридом, мы пришли к выводу, что кристаллическое вещество имеет строение

$$\left[(C_6H_5)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - O - \right]_2 Sn(C_2H_5)_2$$

и образуется из соответствующего этилового эфира дифенилфосфиновой кислоты, который присутствует в дифенилфосфинистом эфире в виде примеси или образуется в результате внутримолекулярного восстановления — окисления:

$$2(C_6H_5)_2POC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}OC_2H_5 + (C_6H_5)_2(C_2H_5)P.$$

Ряд опытов, поставленных для проверки возможности такого превращения, не дал положительных результатов. Неудачно окончилась и попытка окисления дифенилфосфинистого эфира в дифенилфосфиновый эфир кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие диэтилдииодолова на этиловый эфир этилфосфиновой кислоты. Иодид 15,4 *г* (1 *мол*) и эфир 11,8 *г* (2 *мол*) нагревались в колбе с прямым

холодильником. При температуре внутри раствора 125° начинает отгоняться иодистый этил; всего собрано 8 *г* (72% от теорет.). Остаток в колбе закристаллизовался, вес его 16,9 *г*; выход почти количественный. Температура плавления после перекристаллизации из н.бутанола не изменилась (261—263°). Смешанная проба с веществом, полученным из того же иодида и триэтилфосфита, депрессии температуры плавления не дала.

Действие диэтилдииодолова на этиловый эфир фенилэтилфосфиновой кислоты. Взято 5,2 *г* (2 *мол*) эфира и 5,7 *г* (1 *мол*) иодида. Раствор оловянного соединения в эфире нагревался в колбе с прямым холодильником; после отгонки иодистого этила кристаллический остаток после промывки его спиртом с эфиром весил 5,3 *г* (выход 78% от теорет.); т. пл. 292—294° с разложением (блок). Смешанная проба с веществом, полученным из диэтилового эфира фенилфосфинистой кислоты и диэтилоловодииодида, депрессии не дает.

Гидролиз. 3 *г* вещества растворены в 40 *мл* концентрированной соляной кислоты. После стояния в течение 48 час. при комнатной температуре раствор несколько раз выпарен с концентрированной соляной кислотой и водой до удаления хлороводорода: остаток закристаллизовался, вес его 1,8 *г*, т. пл. 79—80° (из бензола). Смешанная проба с образцом фенилэтилфосфиновой кислоты, полученной омылением этилового эфира фенилэтилфосфиновой кислоты, депрессии температуры плавления не дала. Гидролиз оловофосфорорганического соединения, полученного из фосфинистого эфира, также дал фенилэтилфосфиновую кислоту.

Действие диэтилдихлоролова на этиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты. Эфир 5,9 *г* (2 *мол*) и хлорид 3,18 *г* (1 *мол*) нагревались в атмосфере сухого азота до прекращения выделения хлористого этила; максимальная температура внутри раствора 210°. Реакционная масса, охлажденная в токе азота, закристаллизовалась. Кристаллы после промывки спиртом и эфиром имели т. пл. 346—349° (блок)

	Найдено %:	C 54,67; 54,66;	H 5,09; 4,95
$C_{28}H_{30}O_4P_2Sn$.	Вычислено %:	C 55,00;	H 4,94

Из фильтрата выделена окись дифенилэтилфосфина. При гидролизе вещества концентрированной соляной кислоты почти количественно образуется дифенилфосфиновая кислота с т. пл. 192—194° и диэтилоловодихлорид с т. пл. 82—84°.

ВЫВОДЫ

На основании данных Малатеста и наших проверочных опытов следует считать, что оловофосфорорганические соединения представляют собой алкилстанноловые эфиры кислот фосфора, т. е. связь между оловом и фосфором осуществляется через кислород.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
30. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин, ДАН **57**, 353 (1947).
2. Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин, ЖОХ **18**, 2166 (1947).
3. Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин, ЖОХ **20**, 107 (1950).
4. Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик, ЖОХ **17**, 2158 (1946).
5. Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик, ДАН **59**, 1493 (1948).
6. Г. Х. Камай и О. Н. Белороссова, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 193.
7. L. Malatesta, Gazz. 80, 527 (1950).
8. L. Malatesta, A. Sacco, Gazz. **80**, 658 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Т. А. МАСТРЮКОВА, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, Н. И. УВАРОВА
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и М. И. КАБАЧНИК

О РЕАКЦИИ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОВ С ТИОВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Реакция присоединения диалкилдитиофосфатов к различным непредельным соединениям привлекает за последнее время значительное внимание исследователей. Как было недавно показано [1], диалкилдитиофосфаты являются относительно сильными кислотами ($K \approx 10^{-2}$), значительно превосходящими по константам ионизации большинство меркаптанов и тиокарбоновых кислот. Вместе с тем диалкилдитиофосфаты легко окисляются с образованием дисульфидов [2]. Эта реакция, свойственная всем тиольным соединениям, свидетельствует о легкости образования тиольных радикалов. Поэтому следовало ожидать, что диалкилдитиофосфаты могут легко присоединяться к соединениям с кратными связями, причем в зависимости от условий опыта и характера взятого непредельного соединения механизм реакции может быть как ионным, так и свободнорадикальным. В соответствии с этим должны легко образовываться продукты присоединения либо по правилу Марковникова, либо против него.

В ряде работ, опубликованных по этому вопросу, строение продуктов присоединения не доказывалось. В некоторых из них допускалось, что присоединение прошло против правила Марковникова [3, 4, 5], в других — в соответствии с ним [6]. Более подробно вопрос исследовался на примере реакции диэтилдитиофосфата с несимметричными олефинами [7, 8]. Авторы разработали надежный метод доказательства строения образующихся продуктов присоединения, основанный на реакции расщепления их алкоголятом натрия, и доказали, что чистый диэтилдитиофосфат в присутствии перекисей присоединяется к 1-октену и стиролу исключительно против правила Марковникова:

$$CH_2 = CHR + (C_2H_5O)_2PSSH \xrightarrow{\text{перекись}} (C_2H_5O)_2PSSCH_2CH_2R. \quad (1)$$

В отсутствие перекисей легко осуществляется присоединение в соответствии с правилом Марковникова

$$CH_2 = CHR + (C_2H_5O)_2PSSH \rightarrow (C_2H_5O)_2PSSCH(CH_3)SR. \quad (2)$$

Катализатором «нормального» присоединения, одновременно разрушающим перекиси, является сульфид P_4S_3, содержащийся в неперегнанном диэтилдитиофосфате, полученном из спирта и пятисернистого фосфора [7,9]. Примесь этого сульфида объясняет «нормальное» присоединение к несимметричным олефинам неочищенных диалкилдитиофосфатов, обнаруженное ранее этими же авторами [8].

Повидимому, именно благодаря своей значительной кислотности диалкилдитиофосфаты отличаются от меркаптанов высокой скоростью некатализированного «нормального» присоединения*. В связи с этим предста-

* Алифатические меркаптаны, тиофенол и тиокарбоновые кислоты в отсутствие перекисей вовсе не присоединяются к олефинам или присоединяются очень медленно [10].

вляло интерес изучить присоединение диалкилдитиофосфатов к двойной связи тиовиниловых эфиров. Изучение ионных реакций последних [11] позволило сделать вывод о том, что их двойная связь несколько менее нуклеофильна, чем у сильно нуклеофильных простых виниловых эфиров. По сравнению же с несимметричными олефинами тиовиниловые эфиры проявляют значительно большую нуклеофильность. Несмотря на это, различные меркаптаны и тиофенол настолько легко присоединяются к тиовиниловым эфирам в обычных условиях против правила Марковникова

$$CH_2 = CHSR + R'SH \rightarrow RSCH_2 - CH_2SR', \quad (3)$$

что эта реакция является существенной помехой при синтезе тиовиниловых эфиров из меркаптанов и ацетилена [12—14]. Для подавления «аномального» присоединения этилмеркаптана к винилэтилсульфиду необходимо присутствие значительных количеств антиоксиданта. В этих условиях меркаптан медленно реагирует в соответствии с правилом Марковникова [13].

Реакция диалкилдитиофосфатов с тиовиниловыми и виниловыми эфирами упоминается в одном из патентов [6]. Авторы полагают, что присоединение в обоих случаях идет в соответствии с правилом Марковникова

$$CH_2 = CHSR' + (RO)_2PSSH \rightarrow (RO)_2P(S)SCH(CH_3)SR', \quad (4)$$

однако доказательств строения продуктов реакции не проводят; также не приводятся константы полученных веществ, не указывается и степень чистоты исходных продуктов.

Мы изучили присоединение диэтил- и диизобутилдитиофосфатов к ряду тиовиниловых эфиров: этил-, бутил- и β-бутоксиэтилвинилсульфидам. Все исходные продукты применялись в свежеперегнанном виде, но никаких особых мер для устранения кислорода и следов перекисей не принималось. Во всех случаях реакция имела экзотермический характер, и единственными продуктами, выделенными с выходом в 60—80%, являлись O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфаты. Присоединение, следовательно, проходило в соответствии с правилом Марковникова*. Добавка 0,1% активного свободнорадикального инициатора —2,2'-динитрила азоизомасляной кислоты, — вызывающего аномальное присоединение сероводорода и маркаптанов к винилалкиловым и винилариловым эфирам [15], не изменила направления реакции.

Все полученные вещества (табл. 1) представляют собой бесцветные, маслянистые жидкости, очень легко перегревающиеся в процессе перегонки; они легко растворимы в различных органических растворителях. Азотной кислотой окисляются трудно.

Строение полученных веществ было доказано на примере O,O-диэтил-S-(α-этилмеркапто)- и (α-бутилмеркапто)этилдитиофосфатов. С этой целью они были синтезированы другим путем, подтверждающим их строение, а именно — алкилированием диэтилдитиофосфата калия соответствующим α-хлорэтилалкилсульфидом

$$(C_2H_5O)_2\,PSSK + CH_3CH\,(SR)\,Cl \rightarrow (C_2H_5O)_2P\begin{cases} S \\ SCHSR \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{cases} + KCl, \quad (5)$$

Необходимые α-хлорэтилалкилсульфиды приготовлялись гидрохлорированием тиовиниловых эфиров в условиях, описанных раньше [11]

$$CH_2 = CHSR + HCl \rightarrow CH_3 - CH\,(SR)\,Cl. \quad (6)$$

---

* Специальным опытом на примере реакции между диэтилдитиофосфатом и винилэтилсульфидом было показано, что диалкилдитиофосфат, очищенный через соль по методу Бэкона и Ле-Сьюера [7], также присоединяется к тиовиниловому эфиру в соответствии с правилом Марковникова.

Таблица 1

O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфаты

Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено [16]	Выход в %
$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH(CH_3)-SC_2H_5$	109—110 (2,5)	1,5290	1,1392	74,18	74,01	70—75
$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH(CH_3)-SC_4H_9$	109—110 (2)	1,5198	1,0965	83,84	83,25	66
$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH(CH_3)SCH_2CH_2OC_4H_9$	123—125 (3)	1,5125	1,0940	95,10	94,12	80
$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	113—115 (2)	1,5070	1,0556	93,18	93,49	78
$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_4H_9$	121—122 (2)	1,5052	1,0384	102,5	102,8	90
$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=S)SCH(CH_3)SCH_2CH_2OC_4H_9$	124—126 (3)	1,5012	1,0422	113,8	112,6	60—80

Константы веществ, полученных двумя путями, хорошо совпали (табл. 2).

В качестве другого метода доказательства строения была использована реакция с сулемой в среде этанола. Эта реакция была ранее предложена для количественного определения монотиоацеталей [17, 18] и симметричных меркапталей [13, 19], которые под действием сулемы расщепляются с выделением соответственно одного или двух эквивалентов хлористого водорода:

$$CH_3CH\begin{matrix}SR' \\ OR\end{matrix} + HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + R'SHgCl + HCl + ROH, \quad (7)$$

$$CH_3CH\begin{matrix}SR \\ SR\end{matrix} + 2HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 2RSHgCl + 2HCl. \quad (8)$$

Вследствие плохой растворимости в спирте образующихся меркурхлоридов реакция идет практически до конца. Изомерные эфиры монотиоэтиленгликоля и дитиоэтиленгликоля дают с сулемой обычные для сульфидов комплексные соли и хлористого водорода не отщепляют [13, 17].

Продукты присоединения диалкилдитиофосфатов к тиовиниловым эфирам ведут себя по отношению к сулеме в спиртовой среде как представители ряда фосфорсодержащих меркапталей, выделяя два эквивалента хлористого водорода и распадаясь по уравнению:

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup SR' \\ \diagdown SPS(OR)_2\end{matrix} + 2HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 2HCl + + R'SHgCl + (RO)_2P(S)SHgCl. \quad (9)$$

При расщеплении диэтил-S-(α-этилмеркапто)этилдитиофосфата спиртовым раствором сулемы были обнаружены продукты, соответствующие приведенному уравнению. Был выделен этилмеркаптомеркурхлорид,

Таблица 2

Препараты O,O-диэтил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфатов, полученные двумя способами

Формула вещества	Способ получения	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	Присоединением Алкилированием соли	109—110 (2,5) 109—110 (2,5)	1,5290 1,5289	1,1392 1,1391
$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_4H_9$	Присоединением Алкилированием соли	109—110 (2) 109—110 (2)	1,5198 1,5200	1,0965 1,0969

количественно оттитрованы соляная кислота и диэтилацеталь. Образовавшийся после гидролиза последнего ацетальдегид идентифицирован в виде динитрофенилгидразона. Что же касается смешанной ртутной соли диалкилдитиофосфорной и соляной кислот, то ее не удалось выделить в чистом виде, так как она при перекристаллизации диспропорционировалась:

$$2(C_2H_5O)_2PSSHgCl \rightarrow HgCl_2 + [(C_2H_5O_2)PSS]_2Hg. \quad (10)$$

Был выделен и идентифицирован диэтилдитиофосфат ртути. Такое же диспропорционирование имело место при перекристаллизации смешанного меркурхлорида диэтилдитиофосфата, полученного заведомым способом.

Диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфаты, полученные двумя путями, реагировали со спиртовым раствором сулемы совершенно одинаково.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов применялись свежеперегнанные реагенты. Винилалкилсульфиды готовились из меркаптанов и ацетилена [12, 13, 20], а диалкилдитиофосфорные кислоты — из пятисернистого фосфора и спиртов и очищались разгонкой в вакууме [2, 21].

Получение O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфатов

Во всех опытах диалкилдитиофосфат по каплям приливался при перемешивании к тиовиниловому эфиру, взятому в небольшом избытке с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 60—62°. По окончании приливания температура быстро снижалась до комнатной. Перемешивание реакционной смеси продолжалось еще $^1/_2$ часа, после чего она оставлялась на ночь и затем разгонялась в вакууме.

O,O-диэтил-S-(α-этилмеркапто)этилдитиофосфат. Получен из 6,0 *г* (0,068 *мол*) винилэтилсульфида и 9,3 *г* (0,05 *мол*) диэтилдитиофосфата; т. кип. 109—110° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1, 5290; d_4^{20} 1,1392; выход 10,0 *г* (73%).

Найдено %: C 34,78; 34,87; H 6,84; 7,00; P 11,05; 11,37
$C_8H_{19}O_2PS_3$. Вычислено %: C 35,01; H 6,98; P 11,29
Найдено: *MR* 74,18
Вычислено: *MR* 74,01

O,O-диэтил-S-(α-бутилмеркапто)этилдитиофосфат. Получен из 9,0 *г* (0,078 *мол.*) винилбутилсульфида и 14,3 *г* (0,077 *мол.*) диэтилдитиофосфата; т. кип. 109—110° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5198; d_4^{20} 1,0965; выход 15,5 *г* (66,2%).

Найдено %: P 10,64; 10,64
$C_{10}H_{23}O_2PS_3$. Вычислено %: P 10,25
Найдено: *MR* 83,84
Вычислено: *MR* 83,25

O,O-диэтил-S-[α-(β-бутокси)этилмеркапто]этилдитиофосфат. Получен из 10,0 *г* (0,062 *мол*) β-бутоксиэтилвинилсульфида и 11,0 *г* (0,059 *мол*) диэтилдитиофосфата; т. кип. 123—125° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5125: d_4^{20} 1,0940; выход 16,3 *г* (80%).

Найдено %: C 41,52; 41,64; H 7,84; 7,87; P 8,88; 9,07
$C_{12}H_{27}O_3PS_3$. Вычислено %: C 41,59; H 7,86; P 8,94
Найдено: *MR* 95,10
Вычислено: *MR* 94,12

O,O-диизобутил-S-(α-этилмеркапто)этилдитиофосфат. Получен из 6,0 *г* (0,068 *мол*) винилэтилсульфида и 10,5 *г* (0,044 *мол*) диизобутилдитиофосфата; т. кип. 113—115° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,0556; выход 11,0 *г* (77,5%).

Найдено %: C 43,43; 43,20; H 8,18; 8,15; P 9,40; 9,51
$C_{12}H_{27}O_2PS_3$. Вычислено %: C 43,50; H 8,48; P 9,30
Найдено: *MR* 93,18
Вычислено: *MR* 93,49

O,O-диизобутил-S-(α-бутилмеркапто)этилдитиофосфат. Получен из 6,0 *г* (0,051 *мол*) винилбутилсульфида и 10,5 *г* (0,044 *мол*) диизобутилдитиофосфата; т. кип. 121—122° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5052; d_4^{20} 1,0384; выход 13,0 *г* (91,3%).

Найдено %: C 47,11; 47,11; H 8,89; 8,86; P 8,82; 8,83
$C_{14}H_{31}O_2PS_3$. Вычислено %: C 46,91; H 8,69; P 8,64
Найдено: *MR* 102,5
Вычислено: *MR* 102,8

O,O-диизобутил-S-[α-(β-бутокси)этилмеркапто]этилдитиофосфат. Получен из 5,8 *г* (0,036 *мол*) β-бутоксиэтилвинилсульфида и 7,0 *г* (0,029 *мол*) диизобутилдитиофосфата, т. кип. 124—126° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5012; d_4^{20} 1,0422; выход 9,0 *г* (78,2%).

Найдено %: C 47,49; 47,59; H 8,79; 8,75; P 7,84; 7,86
$C_{16}H_{35}O_3PS_3$. Вычислено %: C 47,71; H 8,76; P 7,70
Найдено: *MR* 113,8
Вычислено: *MR* 112,6

Синтез O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфатов из α-хлорэтилалкилсульфидов

Получение O,O-диэтил-S-(α-этилмеркапто)этилдитиофосфата. 11,2 *г* (0,09 *мол*) α-хлордиэтилсульфида по каплям добавлено к 11,2 *г* (0,05 *мол*) диэтилдитиофосфата калия, суспензированного в 25 *мл* сухого эфира в колбе с мешалкой. При этом температура повысилась до 35°, эфир закипел. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане еще 3 часа (40°).

Затем осадок хлористого калия отфильтрован, его получено 3,98 *г* — теоретическое количество 3,72 *г*. Фильтрат высушен над прокаленным сульфатом натрия и разогнан в вакууме; т. кип. 109—110° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5289; d_4^{20} 1,1391; выход 8,5 *г* (62%); найдено *MR* 74,30; вычислено для $C_8H_{19}O_2PS_3$ *MR* 74,01.

Получение O,O-диэтил-S-(α-бутилмеркапто)этилдитиофосфата. Получен таким же образом из 8,0 *г* (0,05 *мол*) α-хлорэтилбутилсульфида и 11,2 *г* (0,05 *мол*) диэтилдитиофосфата калия в 20 *мл* абсолютного эфира; т. кип. 109—110° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0969; выход 10,8 *г* (71%); найдено *MR* 83,82; вычислено для $C_{10}H_{23}O_2PS_3$ *MR* 83,25.

Реакция O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфатов с сулемой

Реакция O,O-диэтил-S-(α-этилмеркапто)этилдитиофосфата с сулемой. К 1 *г* (0,0036 *мол*) O,O-диэтил-S-(α-этилмеркапто)этилдитиофосфата добавлено 2,2 *г* (0,0081 *мол*) сулемы, растворенной в 11 *мл* 96%-ного этилового спирта. Немедленно выпавший белый осадок отфильтрован через 3 часа и промыт холодным спиртом. Спирт соединен с фильтратом, а осадок высушен в вакууме; вес 1,8 *г*. При стоянии в течение 5 дней из фильтрата выпало еще 0,15 *г* кристаллов. Титрованием части фильтрата стандартным раствором едкого натра найдено соляной кислоты 97,7% от теорет. Фильтрат упарен досуха в вакууме 10 *мм*; отгон количественно собран в ловушке, охлажденной сухим льдом с ацетоном. Определение диэтилацеталя гидроксиламиновым методом (в части отгона) дало 92,9% от теорет. К остальной части добавлено 0,45 *г* динитрофенилгидразина и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты. После кипячения в течение 1/2 часа и охлаждения выпали золотистые иглы ацетальдегиддинитрофенилгидразона; после перекристаллизации т. пл. 163—164°. Вес сухого остатка после разгонки составил 0,6 *г*, а после обработки водой для удаления непрореагировавшей сулемы — 0,3 *г*. Остаток дальше не обрабатывался, так как быстро почернел. Общий вес выделенных ртутных солей составил 2,25 *г* (по теории 2,6 *г*).

Соли, выпавшие из раствора (1,95 *г*), проэкстрагированы несколько раз кипящим спиртом (общее количество 75 *мл*). Вес нерастворимого в спирте осадка —0,8 *г*. После перекристаллизации из кипящего ксилола [22] выпали перламутровые листочки, не плавящиеся, но постепенно разлагающиеся выше 250°

Найдено %: C 8,40; 8,47; H 1,82; 2,09
C_2H_5SHgCl. Вычислено %: C 8,08; H 1,68

Из охлажденного спирта выпало 0,7 *г* мелких кристаллов, которые для полного диспропорционирования нагревались в течение 1 часа с кипящим бензолом. Температура разложения выпавших из бензола кристаллов 121—121,5°. Смешанная проба с заведомым диэтилдитиофосфатом ртути (см. ниже) плавилась при 121—122° (с разложением)

Найдено %: C 16,43; 16,57; H 3,51; 3,40
$C_8H_{20}O_4P_2S_4Hg$. Вычислено % C 16,82; H 3,53

Получение смешанного диэтилдитиофосфата ртути $(C_2H_5O)_2PSSHgCl$. К водному раствору 11,2 *г* (0,05 *мол*) диэтилдитиофосфата калия был прибавлен водный раствор 13,6 *г* (0,05 *мол*) сулемы. Сразу же выпал белый осадок; он был отфильтрован, промыт большим количеством воды и высушен; т. пл. 126—127° (с разложением). Выход количественный.

Найдено %: C 11,67; 11,72 H 2,63; 2,50
$C_4H_{10}O_2PS_2HgCl$. Вычислено %: C 11,40; H 2,45

После двух перекристаллизаций из бензола вещество имело т. пл. 122—123°, однако результат анализа на содержание углерода и водорода был резко завышен. После пяти перекристаллизаций из бензола вещество имело т. пл. 121—122° и состав, соответствующий диспропорционированной соли.

Найдено %: С 16,63; 16,41; Н 3,46; 3,40
$C_8H_{20}O_4P_2S_4Hg$. Вычислено %: С 16,82; Н 3,53

Получение диэтилдитиофосфата ртути. Водный раствор 5,6 *г* (0,025 *мол*) диэтилдитиофосфата калия прибавлен к водному раствору 3,4 *г* (0,013 *мол*) сулемы. Выпал обильный белый осадок ртутной соли; он был отфильтрован, промыт водой и высушен. Выход количественный. После перекристаллизации из бензола т. пл. 121—122° (с разложением)

Найдено %: С 16,48; 16,60; Н 3,50; 3,55
$C_8H_{20}O_4P_2S_4Hg$. Вычислено %: С 16,82; Н 3,53

Количественное определение O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)-этилдитиофосфатов

Титрование проводилось так, как это было уже описано для монотиоацеталей [17] и тиовиниловых эфиров [12]. Навеска O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто) этилдитиофосфата (0,0005—0,001 *мол*) помещалась в коническую колбочку, куда добавлялся 5—6-кратный молярный избыток сулемы в виде 20%-ного раствора в этиловом спирте. Через 1—2 часа

Таблица 3

Титрование O,O-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфатов $(RO)_2PSSCH(CH_3)SR$

R	R′	Способ получения	Эквивалент		Содержание отщепл. S в %	
			найден	вычислен	найдено	вычислено
C_2H_5	C_2H_5	Присоединение перегнанного диэтилдитиофосфата к винилэтилсульфиду	140,8 139,7	137,22	23,91 23,72	23,37
C_2H_5	C_2H_5	То же, но с очисткой диэтилдитиофосфата через соль [7]	135,2 137,9	137,22	23,02 23,42	23,37
C_2H_5	C_2H_5	Алкилирование диэтилдитиофосфата калия α-хлордиэтилсульфидом	137,3 135,9	137,22	23,38 23,09	23,37
C_2H_5	C_4H_9	Присоединение	150,4 148,7	151,25	21,09 20,87	21,20
C_2H_5	C_4H_9	Алкилирование	149,8 148,8	151,25	20,99 20,86	21,20
C_2H_5	$CH_2CH_2OC_4H_9$	Присоединение	172,5 171,4	173,26	18,13 17,96	18,20
i-C_4H_9	C_2H_5	Присоединение	164,3 165,4	165,25	19,30 19,55	19,40
i-C_4H_9	C_4H_9	Присоединение	178,4 177,5	179,25	17,84 17,75	17,93
i-C_4H_9	$CH_2CH_2OC_4H_9$	Присоединение в обычных условиях	203,4 197,3	201,3	16,09 15,61	15,93
i-C_4H_9	$CH_2CH_2OC_4H_9$	Присоединение в присутствии 0,1% динитрила азоизомасляной кислоты	203,1 201,7	201,3	16,07 15,94	15,93

кислота оттитровывалась 0,1 N едким натром до желтой окраски метилоранжа. При титровании нужно хорошо встряхивать осадок во избежание образования окиси ртути.

Вычисленные на основании титрования в соответствии с ур. 9 эквиваленты, а также содержание отщепляемой серы в процентах сведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диалкилдитиофосфаты легко присоединяются к тиовиниловым эфирам в соответствии с правилом Марковникова.

2. Получен ряд О,О-диалкил-S-(α-алкилмеркапто)этилдитиофосфатов. Строение их доказано двумя путями — синтезом из α-хлорэтилалкилсульфидов и расщеплением под действием сулемы в этиловэм спирте.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе и Т. А. Мастрюкова, ЖОХ **25**, 684 (1955).
2. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 121.
3. Н. Н. Мельников и К. Д. Швецова-Шиловская, ЖОХ **23**, 1352 (1953).
4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, ДАН **93**, 499 (1953).
5. W. Lorenz, Герм. пат. 876691; С. **1953**, 6464.
6. E. O. Hook, P. H. Moss, Герм. пат. 833807; С. 1953, 2182.
7. W. E. Bacon, N. M. Le Suer, J. Am. Chem. Soc. **76**, 670 (1954).
8. G. R. Norman, N. M. Le Suer, T. W. Mastin, J. Am. Chem. Soc. **74**, 161 (1952).
9. T. W. Mastin, G. R. Norman, E. A. Weilmuenster, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1662 (1945).
10. M. S. Kharasch, A. T. Read, F. R. Mayo, Chem. Ind. **57**, 752 (1938); F. R. Mayo, Ch. Walling, Chem. Rev. **27**, 351 (1940).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 154.
12. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 517.
13. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 526.
14. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1949.
15. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 734.
16. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 436.
17. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 438, 560.
18. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 357.
19. B. Holmberg, J. prakt. Chem. **135**, 57 (1932).
20. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 906.
21. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 727.
22. G. Sachse, Ber. **54**, 1854 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ВАВЕР

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 8. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИАРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

В одном из предыдущих сообщений было описано получение дифенилборной кислоты и ее производных [1]. Свойства этих производных и желание уточнить имеющиеся литературные данные относительно других диарилборных кислот побудили нас предпринять синтез еще некоторых представителей этого класса соединений.

Нами были получены ди-α-нафтил-, ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборная кислоты. Изобутиловые эфиры названных кислот были выделены с 40—63%-ным выходом, наряду с диизобутиловыми эфирами соответствующих моноарилборных кислот из продуктов взаимодействия двух эквивалентов арилмагнийбромидов с одним эквивалентом триизобутилбората. Реакция проводилась в тех же условиях, что и синтез изобутилового эфира дифенилборной кислоты [1]

$$2ArMgBr + B(i\text{-}OC_4H_9)_3 \rightarrow Ar_2B(i\text{-}OC_4H_9) + i\text{-}C_4H_9OMgBr$$
$$Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—};\quad n\text{-}BrC_6H_4\text{—};\quad n\text{-}ClC_6H_4\text{—}.$$

Характерным свойством полученных эфиров диарилборных кислот является их устойчивость к гидролизу водой и разбавленными минеральными кислотами. Вторая их особенность заключается в способности растворяться в едких щелочах с образованием, аналогично изобутиловому эфиру дифенилборной кислоты [1], солей диарилизобутоксибoрениевых кислот

$$\left[Ar_2B\begin{matrix} \diagup i\text{-}OC_4H_9 \\ \diagdown OH \end{matrix}\right]Me$$

При нагревании водных растворов таких солей, полученных взаимодействием эфиров диарилборных кислот с водной щелочью, происходит омыление алкоксильной группы в анионе, и в результате получаются соли диарилборениевых кислот

$$\left[Ar_2B\begin{matrix} \diagup i\text{-}OC_4H_9 \\ \diagdown OH \end{matrix}\right]Me + H_2O \rightarrow \left[Ar_2B\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}\right]Me + i\text{-}C_4H_9OH.$$

Бариевые соли диарилборениевых кислот легко получаются при непосредственной обработке эфиров диарилборных кислот насыщенным водным раствором гидрата окиси бария. В этом случае происходит, повидимому, та же самая реакция омыления в анионе первоначально образующейся бариевой соли диарилалкоксиборениевой кислоты, но она протекает быстрее вследствие плохой растворимости в воде бариевых солей диарилборениевых кислот.

Эфиры ди-α-нафтил- и ди-*p*-бромфенилборной кислот легко реагируют также с водным аммиаком, образуя аммонийные соли соответствующих диарилборениевых кислот. Эфир ди-*p*-хлорфенилборной кислоты предста-

вляет в этом отношении исключение: он не реагирует с водным аммиаком ни при комнатной температуре, ни при нагревании.

Соли диарилборениевых кислот общей формулы

$$[Ar_2B(OH)_2]Me$$

$$Me = K;\ Na;\ \frac{Ba}{2};\quad NH_4;\quad Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—};\quad n\text{-}BrC_6H_4\text{—};\quad n\text{-}ClC_6H_4\text{—}:$$

при подкислении превращаются в кислоты. Соли ди-α-нафтил- и ди-*p*-бромфенилборениевой кислот дают при этом соотвествующие диарилборные кислоты, а из солей ди-*p*-хлорфенилборениевой кислоты получается кислота, отвечающая по анализу, как и в случае дифенилборной кислоты, моногидрату ди-*p*-хлорфенилборной кислоты.

В отличие от дифенилборной кислоты полученные диарилборные кислоты не образуют ангидридов при нагревании в вакууме, а отщепляют при этом один арильный радикал и превращаются в моноарилборные кислоты. Ангидриды кислот могут быть получены путем обработки кислот тионилхлоридом, как это было показано на примере ди-α-нафтилборной кислоты

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2B(OH) + SOCl_2 \rightarrow (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2B — O — B(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2.$$

В заключение следует остановиться на тех данных, которые имеются в литературе относительно полученных нами диарилборных кислот. Ди-α-нафтилборная кислота была недавно выделена Летсингером с сотрудниками при кислотном гидролизе ее аминоэтилового эфира [2]. Что же касается ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборной кислот, описанных Кенигом и Шарнбеком [3] и Мельниковым и Рокицкой [4], то уже по самому способу получения ясно, что авторы не могли их выделить.

Кениг и Шарнбек, а позднее Мельников и Рокицкая использовали для получения борорганических соединений взаимодействие эквимолекулярных количеств арилмагнийбромидов и трибутилбората. После обработки продуктов реакции разбавленной кислотой и выделения моноарилборных кислот остаток в лучшем случае может содержать не омыляющийся в этих условиях эфир диарилборной кислоты, но не диарилборную кислоту.

Кениг и Шарнбек приводят для ди-*p*-бромфенилборной кислоты т. пл. 113°, в то время как кислота плавится при 91°. По данным Мельникова и Рокицкой, ди-*p*-хлорфенилборная кислота имеет состав $(ClC_6H_4)_2B(OH)$, в то время как в действительности она имеет состав $(ClC_6H_4)_2B(OH)H_2O$. Кроме того, Мельников и Рокицкая неправильно указывают, что при взаимодействии эквимолекулярных количеств бутилбората и *p*-хлорфенилмагнийбромида получается ди-*p*-хлорфенилборная кислота с выходом в 17% от теорет., наряду с меньшим количеством *p*-хлорфенилборной кислоты (15% от теорет). Повторив опыты Мельникова и Рокицкой, мы установили, что в этих условиях получается только *p*-хлорфенилборная кислота и не образуется эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изобутиловый эфир ди-α-нафтилборной кислоты. К 1 *M* эфирнобензольному раствору 0,5 *мол* α-нафтилмагнийбромида при —20 ÷ —30° в течение 15 мин. при интенсивном механическом перемешивании добавлено 0,225 *мол* (52 *г*) триизобутилбората, растворенного в 50 *мл* абсолютного эфира. По окончании прибавления бората температура понижалась до —70 ÷ —75° и реакционная смесь размешивалась при этой температуре 6—7 час. На следующий день продукты реакции обрабатывались 350 *мл* 5%-ной соляной кислоты. Эфирнобензольный слой отделялся, водный раствор извлекался эфиром. Соединенная эфирнобензольная вытяжка сушилась прокаленным сульфатом натрия. После отгонки растворителей получался вязкий, слегка желтоватый остаток, который после разбавления 50 *мл*

изопентана застывал в кристаллическую массу. Продукт реакции отсасывался, основательно промывался изопентаном и высушивался в вакууме. Получено 47,5 *г* (63% от теорет.) изобутилового эфира ди-α-нафтилборной кислоты с т. пл. 104—105° (после перекристаллизации из н.гексана)

Найдено %: C 85,20; 85,14; H 6,73; 6,77; B 3,17; 3,24
$C_{24}H_{23}BO$. Вычислено %: C 85,22; H 6,85; B 3,19

Из изопентанового фильтрата после отгонки растворителя и этерификации остатка изобутиловым спиртом можно выделить 10 *г* (15% от теорет.) диизобутилового эфира α-нафтилборной кислоты с т. кип. 166—168° (6 *мм*); d_4^{20} 0,9777

Найдено %: $C_{10}H_7$ 43,70; 43,84; B 3,60; 3,67
$(C_{10}H_7)B(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: $C_{10}H_7$ 44,42; B 3,78

Изобутиловый эфир ди-α-нафтилборной кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество; хорошо растворим в бензоле и хлороформе, плохо растворим в петролейном эфире и метиловом спирте, не растворим в изопентане. Диизобутиловый эфир α-нафтилборной кислоты представляет собой бесцветную жидкость. Уже при действии влаги воздуха легко гидролизуется, образуя α-нафтилборную кислоту.

Аммониевая соль ди-α-нафтилборениевой кислоты. 10 *г* изобутилового эфира ди-α-нафтилборной кислоты размешивали с 20 *мл* метилового спирта. При интенсивном перемешивании к взвеси добавляли 15 *мл* 30%-ного водного раствора аммиака. В первый момент все растворялось, а затем быстро выпадало бесцветное кристаллическое вещество. После получасового размешивания продукт реакции отсасывался, промывался метиловым спиртом и высушивался в вакууме до постоянного веса. Получено 8,85 *г* динафтилдиоксибораммония (97,5% от теорет.) с т. пл. 105—107°. После перекристаллизации из метилового спирта вещество плавится при 107—108°

Найдено %: $C_{10}H_7$ 79,44; 79,84; B 3,34; 3,20; N 4,12; 4,09
$[(C_{10}H_7)_2B(OH)_2]NH_4$. Вычислено %: $C_{10}H_7$ 80,17;, B 3,41; N 4,41

Аммонийная соль ди-α-нафтилборениевой кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в бензоле, в горячем метиловом спирте, плохо — в холодном метиловом спирте, не растворимое в воде. На воздухе быстро разлагается с выделением аммиака, нафталина и с образованием α-нафтилборной кислоты.

Ди-α-нафтилборная кислота. 4,94 *г* динафтилдиоксибораммония размешивали с 30 *мл* эфира. К взвеси при интенсивном размешивании добавляли 5 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты (кислая реакция на конго). Эфирный слой отделялся, раствор извлекался эфиром. От соединенной эфирной вытяжки в вакууме отгонялся эфир, остаток нагревался 10—15 мин. при 70°. Продукт реакции растворялся в небольшом количестве сухого бензола и осаждался 10 *мл* изопентана. Получено 3,15 *г* ди-α-нафтилборной кислоты с т. пл. 113—114° (71,7% от теорет.). После перекристаллизации из петролейного эфира динафтилборная кислота плавится при 114,5—115°

Найдено %: C 84,83; 84,90; H 5,26; 5,38; B 3,91; 3,97
$C_{20}H_{15}BO$. Вычислено %: C 85,13; H 5,35; B 3,83

Ди-α-нафтилборная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в бензоле, плохо — в петролейном эфире, не растворимое в изопентане. При нагревании в вакууме выше температуры плавления не образует ангидрида, но постепенно отщепляет один из нафтильных радикалов в виде нафталина, образуя α-нафтилборную кислоту.

Ангидрид ди-α-нафтилборной кислоты. 2 *г* ди-α-нафтилборной кислоты растворяли в 5 *мл* тионилхлорида и раствор кипятили с обратным холодильником в течение 2 час. Тионилхлорид удалялся в вакууме, остаток перекристаллизовывался из смеси бензола с петролейным эфиром.

Получено 1,9 *г* (98% от теорет.). ангидрида ди-α-нафтилборной кислоты с т. пл. 190—192°

Найдено %: $C_{10}H_7$ 91,80; 91,96; B 4,24; 4,20
$(C_{10}H_7)_2BOB(C_{10}H_7)_2$. Вычислено %: $C_{10}H_7$ 92,98; B 4,34

Ангидрид ди-α-нафтилборной кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в бензоле, не растворимое в петролейном эфире и изопентане.

Изобутиловый эфир ди-*p*-бромфенилборной кислоты. К 1 *M* эфирному раствору 0,65 *мол* *p*-бромфенилмагнийбромида, приготовленного по методу Пинка [5], в течение получаса при температуре—30 ÷ —60° при интенсивном механическом перемешивании добавлено 0,25 *мол* триизобутилбората, разбавленного 100 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь размешивалась при —70 ÷ — 75° в течение 8 час. Продукты реакции обрабатывались 450 *мл* 5%-ной соляной кислоты. Остаток после отгонки эфира этерифицировался 25 *мл* изобутилового спирта и фракционировался в вакууме из колбы Кляйзена в токе сухого азота. Отгон собирался в виде двух фракций с т. кип. 102—158° (1 *мм*) и 158—164° (1 *мм*). В результате дальнейшего фракционирования продуктов реакции выделено 38,0 *г* изобутилового эфира ди-*p*-бромфенилборной кислоты с т. кип. 161—163° (1 *мм*) (39% от теорет.) и 30 *г* (37% от теорет.) изобутилового эфира *p*-бромфенилборной кислоты с т. кип. 109—110° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1583

Найдено %: BrC_6H_4 78,73; 78,60; B 2,65; 2,75
$(BrC_6H_4)_2B(OC_4H_9)$. Вычислено %: BrC_6H_4 78,80; B 2,73
Найдено %: BrC_6H_4 49,72; 49,81; B 3,27; 3,31
$BrC_6H_4)B(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: BrC_6H_4 49,83; B 3,46

Изобутиловый эфир ди-*p*-бромфенилборной кислоты — бесцветное, очень вязкое вещество, медленно застывающее при комнатной температуре. Растворим в большинстве органических растворителей, на воздухе медленно окисляется. Диизобутиловый эфир *p*-бромфенилборной кислоты— бесцветная жидкость, на воздухе очень быстро омыляется, образуя *p*-бромфенилборную кислоту.

Аммониевая соль ди-*p*-бромфенилборениевой кислоты. 2,25 *г* изобутилового эфира ди-*p*-бромфенилборной кислоты встряхивали с 5 *мл* 30%-ного водного раствора аммиака. Выпавшее кристаллическое вещество отсасывалось, промывалось водой и высушивалось в вакууме до постоянного веса. Получено 1,85 *г* ди-*p*-бромфенилдиоксибораммония с т. пл. 133—135° (87,3% от теорет.). После перекристаллизации из бензола т. пл. 134—135°

Найдено %: BrC_6H_4 83,59; 83,42; B 2,90; 2,91; N 3,64; 3,65
$[(BrC_6H_4)_2B(OH)_2]NH_4$. Вычислено %: BrC_6H_4 83,23; B 2,89; N 3,74

Аммонийная соль ди-*p*-бромфенилборениевой кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, без запаха, растворимое в метиловом и этиловом спиртах, плохо растворимое в бензоле, не растворимое в изопентане.

Калиевая соль ди-*p*-бромфенилборениевой кислоты. 1,23 *г* изобутилового эфира ди-*p*-бромфенилборной кислоты растворялись в эквивалентном количестве водного раствора едкого кали (3,65 *мл*, 0,8 *N* раствора), после чего вода медленно отгонялась в вакууме при 60—70° в токе азота. Остаток представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. После перекристаллизации из бензола с добавкой метилового спирта получено 0,8 *г* вещества.

Найдено %: BrC_6H_4 78,56; 78,67; B 2,71; 2,73; K 9,81; 9,84
$[(BrC_6H_4)_2B(OH)_2]K$. Вычислено %: BrC_6H_4 78,80; B 2,73; K 9,87

Ди-*p*-бромфенилдиоксиборкалий очень хорошо растворим в воде и спиртах, не растворим в бензоле, петролейном эфире, изопентане. При обработке разбавленными кислотами количественно образует ди-*p*-бромфенилборную кислоту.

Ди-*p*-бромфенилборная кислота. 1,65 *г* аммонийной соли ди-*p*-бромфенилборениевой кислоты обрабатывались разбавленной соляной кислотой. Продукт реакции извлекался эфиром. После удаления эфира остаток разбавлялся небольшим количеством изопентана. Получено 1,30 *г* (86% от торет.) ди-*p*-бромфенилборной кислоты. После перекристаллизации из петролейного эфира кислота плавится при 90—91°.

Найдено %: C 42,61; 42,69; H 2,83; 2,66; B 3,18; 3,17; Br 47,38; 47,10
$C_{12}H_9BOBr_2$. Вычислено %: C 42,41; H 2,67; B 3,18; Br 47,03

Ди-*p*-бромфенилборная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спиртах и бензоле, плохо в петролейном эфире, не растворимое в изопентане; она может быть также получена из калиевой соли ди-*p*-бромфенилборениевой кислоты. 0,899 *г* калиевой соли дают при подкислении 0,760 *г* кислоты с т. пл. 87—89°. Смешанная проба с анализированным образцом ди-*p*-бромфенилборной кислоты плавится при 89—90°.

Изобутиловый эфир ди-*p*-хлорфенилборной кислоты. К 1 *M* эфирному раствору 0,6 *мол* *p*-хлорфенилмагнийбромида при —30÷ —60° в течение получаса при интенсивном перемешивании добавлено 0,25 *мол* триизобутилбората, разбавленного 100 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь охлаждалась затем —70÷ —75° и размешивалась при этой температуре 8—9 час. На следующий день продукты реакции были обработаны 450 *мл* 5%-ной соляной кислоты. Остаток после отгонки эфира от соединенных эфирных вытяжек проэтерифицирован 25 *мл* изобутилового спирта и после отгонки спирта быстро перегонялся из колбы Кляйзена (в токе сухого азота). Продукты реакции собраны в виде двух фракций: 70—145° (2 *мм*) и 145—155° (2 *мм*). В результате дальнейшего фракционирования продуктов реакции с применением колонки Гемпеля в токе азота удается выделить 31 *г* изобутилового эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты с т. кип. 134—135° (1*мм*) (40% от теорет.); d_4^{20} 1,1414 и 17 *г* диизобутилового эфира *p*-хлорфенилборной кислоты с т. кип. 93—95° (1 *мм*) (25% от теорет.); d_4^{20} 1,0051

Найдено %: ClC_6H_4 72,56; 72,23; B 3,55; 3,53; Cl 23,27; 23,31
$(ClC_6H_4)_2B(OC_4H_9)$. Вычислено %: ClC_6H_4 72,66; B 3,52; Cl 22,80
Найдено %: ClC_6H_4 41,34; 41,09; B 3,90; 4,09
$(ClC_6H_4)B(OC_4H_9)_2$. Вычислено: %: ClC_6H_4 41,53; B 4,03

Изобутиловый эфир ди-*p*-хлорфенилборной кислоты — бесцветная, очень вязкая жидкость; не смешивается с водой, смешивается с большинством органических растворителей. На воздухе быстро окисляется. Диизобутиловый эфир *p*-хлорфенилборной кислоты — бесцветная подвижная жидкость, смешивается с большинством органических растворителей, на воздухе мгновенно гидролизуется, образуя *p*-хлорфенилборную кислоту.

Бариевая соль ди-*p*-хлорфенилборениевой кислоты. 1,73 *г* изобутилового эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты встряхивали 5—10 мин. с 15 *мл* насыщенного при комнатной температуре раствора гидрата окиси бария. Выпавший через несколько минут объемистый осадок отсасывался, промывался водой и высушивался до постоянного веса. Получено 1,7 *г* соли (89,5% от теорет.). Для определения бария навески вещества нагревались с 1 *N* серной кислотой. Избыток кислоты оттитровывался 1 *N* щелочью. Бор и хлорфенильные группы определялись, как обычно, из отдельной навески.

Найдено %: Ba 20,24; 20,26; ClC_6H_4 65,58; 65,93; B 3,14; 3,09
$[(ClC_6H_4)_2B(OH)_2]_2Ba$. Вычислено %: Ba 20,40; ClC_6H_4 66,28; B 3,21

Бариевая соль ди-*p*-хлорфенилборениевой кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Соль не растворима в воде, бензоле, изопентане, хорошо растворима в метиловом и этиловом спиртах;

при обработке разбавленной соляной кислотой образует ди-*p*-хлорфенилборениевую кислоту.

Ди-*p*-хлорфенилборениевая кислота. 2,0 *г* бариевой соли ди-*p*-хлорфенилборениевой кислоты встряхивали с 10 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 4). Образующаяся в первый момент эмульсия превращалась затем в бесцветное кристаллическое вещество, которое отсасывалось, промывалось водой и высушивалось над хлористым кальцием. Получено 1,1 *г* вещества (т. пл. 76—78°, после переосаждения водой из спирта), отвечающего по анализу моногидрату ди-*p*-хлорфенилборной кислоты. При высушивании в вакууме разлагается, отщепляя хлорбензол и образуя *p*-хлорфенилборную кислоту

Найдено %: C 54,53; 54,29; H 4,49; 4,28; B 4,08; 3,83; Cl 26,36; 26,66
$C_{12}H_{11}BO_2Cl_2$. Вычислено %: C 53,58; H 4,12; B 4,02; Cl 26,36

Моногидрат ди-*p*-хлорфенилборной кислоты хорошо растворим в бензоле, метиловом и этиловом спиртах, не растворим в воде.

Натриевая соль ди-*p*-хлорфенилборениевой кислоты. 2,84 *г* изобутилового эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты растворялись в эквивалентном количестве едкого натра (8,4 *мл* 1,09 *N* раствора). Раствор нагревали до 60—70°, и вода медленно отгонялась в небольшом вакууме. Остаток промывался бензолом и высушивался в вакууме. Получено 2,2 *г* вещества

Найдено %: Na 7,42; 7,65; B 3,53; 3,60
$C_{12}H_{10}BO_2Cl_2Na$. Вычислено %: Na 7,90; B 3,72

Натриевая соль ди-*p*-хлорфенилборениевой кислоты очень хорошо растворима в спиртах и в воде, не растворима в бензоле, петролейном эфире и изопентане. При подкислении образует моногидрат ди-*p*-хлорфенилборной кислоты. 0,3 *г* соли дают 0,25 *г* моногидрата с т. пл. 70—73°. Смешанная проба с анализированным образцом моногидрата ди-*p*-хлорфенилборной кислоты плавится при 72—76°.

Определение бора и арильных групп производилось по методу Виттига [6].

ВЫВОДЫ

1. Получены изобутиловые эфиры ди-α-нафтил-, ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборной кислот.
2. Показано, что изобутиловые эфиры ди-α-нафтил-, ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборной кислот образуют при нагревании с раствором едкого кали или едкого натра, а также при действии водных растворов аммиака и гидрата окиси бария соли соответствующих диарилборениевых кислот.
3. Путем обработки солей ди-α-нафтил-, ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборениевой кислот разбавленной соляной кислотой получены ди-α-нафтил,-ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборные кислоты.
4. Показано, что литературные данные относительно ди-*p*-бромфенил- и ди-*p*-хлорфенилборной кислот не соотвествуют действительности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН **103**, № 3, 531 (1955).
2. R. Letsinger, J. Skoog, N. Remes, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4047 (1954).
3. W. König, W. Scharinbeck, J. prakt. Chem. **128**, 153 (1930).
4. Н. Н. Мельников и М. С. Рокицкая, ЖОХ **8**, 1768 (1938).
5. H. Pink, J. Chem. Soc. 1923, 124, 3418.
6. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Ann. **563**, 110 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

К. А. АНДРИАНОВ и В. А. ОДИНЕЦ

СИНТЕЗ ХЛОРФЕНИЛЭТИЛДИХЛОРСИЛАНОВ

Фенилтрихлорсилан при действии на него этилмагнийбромида легко замещает галоид у кремния на этильную группу с образованием фенилэтилдихлорсилана [1]. Реакция взаимодействия фенилмагнийбромида с хлорфенилтрихлорсиланом и другими более высокохлорированными хлорфенилтрихлорсиланами не изучена. Замещение галоида у кремния в хлорированных фенилтрихлорсиланах на этильный радикал представляет определенный практический и теоретический интерес. При замене фенилтрихлорсилана на хлорфенилтрихлорсиланы различной степени галоидирования в реакции с этилмагнийбромидом появляется возможность замещения хлора на этильный радикал не только у атома кремния, но и в фенильном ядре. В этой работе приводятся данные по изучению реакции взаимодействия этилмагнийбромида с хлорфенилтрихлорсиланами.

Реакция этилмагнийбромида с хлорфенилтрихлорсиланами была изучена с соединениями различной степени галоидирования, а именно: 3-хлорфенилтрихлорсиланом, 1,3-дихлорфенилтрихлорсиланом, 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсиланом, 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсиланом

Таблица 1

Наименование вещества	Формула	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	*MR*	
					найдено	вычислено
3-Хлорфенилэтилдихлорсилан	$(ClC_6H_4)(C_2H_5)SiCl_2$	116—118 (7)	1,2947	1,5270	55,06	54,79
1, 3-Дихлорфенилэтилдихлорсилан	$(Cl_2C_6H_3)(C_2H_5)SiCl_2$	130—132 (10)	1,4381	1,5450	58,35	59,23
1, 3, 5-Трихлорфенилэтилдихлорсилан	$(Cl_3C_6H_2)(C_2H_5)SiCl_2$	142—144 (12)	1,4921	1,5481	64,08	64,07
1, 2, 3, 5-Тетрахлорфенилэтилдихлорсилан	$(Cl_4C_6H)(C_2H_5)SiCl_2$	123—125 (3)	1.5396	1,5618	72,18	69,21
1, 2, 3, 4, 5-Пентахлорфенилэтилдихлорсилан	$(Cl_5C_6)(C_2H_5)SiCl_2$	145—147 (3)	1,5996	1,5650	76,82	74,07

и 1, 2, 3, 4,5—пентахлорфенилтрихлорсиланом. Опыты показали, что реакция взаимодействия этилмагнийбромида с хлором ароматического ядра у хлорфенилтрихлорсиланов не имеет места. Хлорфенилтрихлорсилан

при взаимодействии с этилмагнийбромидом в условиях, описанных ниже, обменивает хлор у атома кремния на этильный радикал по следующей схеме:

$$C_2H_5Br + Mg \rightarrow C_2H_5MgBr; \quad (1)$$

$$C_2H_5MgBr + Cl_nC_6H_{5-n}SiCl_3 \rightarrow \begin{matrix} Cl_nC_6H_{5-n} \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! SiCl_2. \quad (2)$$

Замена галоида на этильный радикал протекает легче всего с 3-хлорфенилтрихлорсиланом. В результате образуется до 70% 3-хлорфенилэтилдихлорсилана. Этилмагнийбромид реагирует с 1,3-дихлорфенилтрихлорсиланом с образованием 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилана с выходом до 53%. 1,3,5-Трихлорфенилтрихлорсилан с этилмагнийбромидом образует до 41% 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилана. Тетра- и пентахлорфенилтрихлорсиланы значительно труднее обменивают хлор у атома кремния на этильный радикал, чем моно-, ди- и трихлорфенилтрихлорсиланы.

В результате описанной выше реакции были получены новые хлорфенилэтилдихлорсиланы, физические свойства которых приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорфенилтрихлорсиланы, применяемые для синтеза хлорфенилэтилдихлорсиланов, были получены нами хлорированием фенилтрихлорсилана по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, помещалось 211 *г* (1 *мол*) фенилтрихлорсилана и 1,05 *г* (0,5% от веса хлорида) безводного хлорного железа. Реакционная смесь нагревалась до 60°, затем в реакционную колбу пропускался хлор со скоростью 0,1—0,2 *л/мин*. Ход хлорирования контролировался по изменению удельного веса. В процессе хлорирования температура поддерживалась 70—80°. Хлорирование продолжалось 10—15 час. Продукт реакции перегонялся в вакууме. Ректификацией хлорированного фенилтрихлорсилана были выделены 3-хлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 90—95° (10 *мм*), d_{20}^{20} 1,4102; 1,3-дихлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 105—110° (10 *мм*), d_{20}^{20} 4801; 1,3,5—трихлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 123—125° (10 *мм*), d_{20}^{20} 1,5530.

В результате более глубокого хлорирования были выделены: 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 135—137° (10 *мм*), d_{20}^{20} 1,6210 и 1,2,3,4,5-пентахлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 147—150° (10 *мм*).

1. Получение 3-хлорфенилэтилдихлорсилана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 24 *г* (1 *мол*) стружек металлического магния, нагревали их до 36—38° и из капельной воронки по каплям вводили смесь 20 *г* бромистого этила с серным эфиром. Реакция начиналась немедленно. В колбу из воронки постепенно приливали смесь, состоявшую из 246 *г* (1 *мол*) 3-хлорфенилтрихлорсилана, 110 *г* (1 *мол*) бромистого этила и 100 *г* толуола. Смесь вводилась при интенсивном перемешивании. В процессе реакции температура поддерживалась в 38—40°. Это достигалось скоростью подачи смеси и периодическим охлаждением реакционной колбы. Когда вся смесь была введена, реакционную массу прогревали при интенсивном перемешивании 2 часа при 70—80°. По окончании нагревания продукт реакции охлаждали и фильтровали непосредственно в перегонную колбу с елочным дефлегматором. Осадок промывали толуолом. Вес осадка 135 *г*. Жидкую фазу продукта реакции разгоняли; вначале отгоняли толуол, затем под вакуумом выделяли фракцию 3-хлорфенилэтил-

дихлорсилана с т. кип. 116—118° (7 *мм*) в количестве 168 *г* (70,3% от теорет.), n_D^{20} 1,5270; d_{20}^{20} 1,2947

Найдено %: C 39,51; 38,80; H 3,73; 3,63; Si 10,65; 10,41; Cl 44,8; 44,4
$C_8H_9SiCl_3$. Вычислено %: C 40,14; H 3,78; Si 11,72; Cl 44,4

2. Получение 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилана. Реакция проводилась в тех же условиях, что и при получении 3-хлорфенилэтилдихлорсилана. В реакционную колбу помещали 12 *г* (0,5 *мол*) стружек металлического магния, нагревали до 36—38° и вводили 20 *г* смеси бромистого этила и серного эфира. Затем из воронки приливали смесь 140,2 *г* (0,5 *мол*) 1,3-дихлорфенилтрихлорсилана, 55 *г* (0,5 *мол*) бромистого этила и 100 *г* толуола. После окончания введения смеси реакционную массу перемешивали при 70—80° еще 2 часа, затем охлаждали, фильтровали и фракционировали. Выделено 72,5 *г* 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилана с т. кип. 130—132° (10 *мм*), (53,7% от теорет.); n_D^{20} 1,5450; d_{20}^{20} 1,4381

Найдено %: C 35,86; 35,96; H 2,95; 2,93; Si 9,70; 9,59; Cl 51,9; 51,7
$C_8H_8SiCl_4$. Вычислено %: C 35,06; H 2,92; Si 10,22; Cl 51,6

3. Получение 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилана. Реакция проводилась в тех же условиях, что и в предыдущих опытах. В колбу помещали 12 *г* (0,5 *мол*) стружек магния, нагревали их до 36—38° и вводили 20 *г* смеси бромистого этила и серного эфира. Затем вводили смесь 157,3 *г* (0,5 *мол*) 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилана, 55 *г* (0,5 *мол*) бромистого этила и 100 *г* толуола. После окончания введения смеси реакционную массу прогревали 2 часа при 70—80° при интенсивном перемешивании, охлаждали, фильтровали и фракционировали. Получено 63,2 *г* (41% от теорет.) 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилана с т. кип. 142—144° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5481; d_{20}^{20} 1,4921

Найдено %: C 31,1; 31,5; H 2,72; 2,63; Si 9,63; 9,43; Cl 56,9; 57,0
$C_8H_7SiCl_5$. Вычислено %: C 31,14; H 2,27; Si 9,07; Cl 57,5

4. Получение 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилана. Реакция проводилась в тех же условиях, что и в предыдущих опытах. В колбу помещали 12 *г* (0,5 *мол*) стружек магния. После введения 20 *г* смеси бромистого этила с серным эфиром приливали смесь 175 *г* (0,5 *мол*) 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсилана, 55 *г* (0,5 *мол*) бромистого этила и 100 *г* толуола. После окончания введения смеси реакционную массу 2 часа прогревали, затем охлаждали, фильтровали, отгоняли толуол и фракционировали. Получено 51,4 *г* (30% от теорет.) 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилана с т. кип. 123—125° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5618; d_{20}^{20} 1,5396

Найдено %: C 26,96; 27,03; H 2,22; 2,16; Si 8,33; 8,09; Cl 61,72; 61,82
$C_8H_6SiCl_6$. Вычислено %: C 28,01; H 1,75; Si 8,17; Cl 62,0

5. Получение 1,2,3,4,5-пентахлорфенилэтилдихлорсилана. Реакция проводилась в условиях, аналогичных предыдущим опытам. В реакционную колбу помещали 2 *г* (0,08 *мол*) стружек магния, нагревали их до 36—38°, затем вводили 2 *г* смеси бромистого этила с серным эфиром. После введения затравки вводили смесь 30 *г* (0,08 *мол*) 1,2,3,4,5-пентахлорфенилтрихлорсилана, 10 *г* (0,08 *мол*) бромистого этила и 30 *г* толуола. После окончания введения смеси реакционную массу перемешивали при 70—80° 2 часа, затем охлаждали, фильтровали, отгоняли толуол и фракционировали. Получено 7 *г* (23% от теорет.) 1,2,3,4,5-пентахлорфенилэтилдихлорсилана с т. кип. 145—147° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5650; d_{20}^{20} 1,5996

Найдено %: C 27,38; 27,35; H 2,16; 2,35; Si 7,47; 7,74; Cl 63,25; 63,62
$C_6H_5SiCl_7$. Вычислено %: C 25,45; H 1,32; Si 7,42; Cl 65,79

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции взаимодействия этилмагнийбромида с хлорированными фенилтрихлорсиланами.

2. Получены новые соединения: 3-хлорфенилэтилдихлорсилан, 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилан, 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилан, 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилан и 1,2,3,4,5-пентахлорфенилэтилдихлорсилан.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
31. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Hyde, R. C. Delong, J. Am. Chem. Soc. 63, №, 5, 1194 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и В. Г. ГЛУХОВЦЕВ

СИНТЕЗ РЕАКЦИЕЙ ВЮРЦА КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С α-ПОЛОЖЕНИЕМ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Металлический натрий с успехом использовался в синтезе ароматических и жирноароматических силанов [1] из $SiCl_4$ или R_nSiCl_{4-n} и ArX. Однако приложимость этой реакции к синтезу алифатических силанов оказалась ограниченной ввиду часто наблюдавшихся низких выходов. Так, например, тетраэтилсилан по этой реакции получается с низким выходом, а тетрааллилсилан вовсе не образуется [2].

Галоидные винилы и их производные до недавнего времени в реакции Вюрца вообще не использовались. Получение кремнеорганических соединений с α-положением двойной связи относительно атома кремния осуществлялось прямым синтезом [3], отщеплением HCl от хлорированных кремнеорганических соединений [3—5], присоединением $HSiCl_3$ к ацетиленовым углеводородам [6] и другими путями.

Металлоорганических путей синтеза этих соединений не было известно, так как галоидные винилы и их производные (за исключением β-бромстирола [5]) не давали достаточно просто и с хорошими выходами Mg-, Li- или Na-производные. Лишь недавно было обнаружено, что бромистые изокротил [7] и изопропенил [8] образуют достаточно стойкие литийорганические соединения, которые Петров и Никишин [8] успешно использовали для синтеза ряда α-алкенилсиланов.

Наконец Каназаши [9] в 1953 г. осуществил в эфире конденсацию ряда алкилсиланхлоридов с хлористым винилом при помощи натрия, активированного этилацетатом. Им был получен ряд триалкил(арил)винилсиланов и дивинилдиметилсилан. В настоящей работе мы обнаружили, что предложенная Каназаши методика является общей не только для конденсации хлористого винила с силанхлоридами, но и для его производных, т. е. для соединений с группировкой $>C=\underset{|}{C}Cl$. Следует отметить, что наши попытки использовать галогениды аллильного и пропаргильного типа в указанных условиях оказались неудачными. Конденсация хлористого винила с $SiCl_4$, несмотря на избыток $SiCl_4$, привела к получению единственного продукта синтеза — тетравинилсилана; винилсиланхлориды выделить не удалось. Далее, через бромистые изокротил и пропенил мы синтезировали диметилэтилизокротилсилан и диметилэтилпропенилсилан

$$(CH_3)_2C=CHBr + ClSi(CH_3)_2C_2H_5 \xrightarrow{Na} (CH_3)_2C=CHSi(CH_3)_2C_2H_5;$$

$$CH_3CH=CHBr + ClSi(CH_3)_2C_2H_5 \xrightarrow{Na} CH_3CH=CHSi(CH_3)_2C_2H_5.$$

Получение этого рода соединений по реакции Вюрца проще и не требует избытка бромистых алкенилов в отличие от литийорганического синтеза [8]. Через α- и β-хлорвинилтриметилсиланы и $(CH_3)_3SiCl$ с хорошими вы-

ходами были получены 1,1- и 1,2-бис-(триметилсилил)этилены

$$(CH_3)_3SiCH = CHCl + ClSi(CH_3)_3 \xrightarrow{Na} (CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3;$$

$$(CH_3)_3SiCCl = CH_2 + ClSi(CH_3)_3 \xrightarrow{Na} (CH_3)_3Si\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}Si(CH_3)_3.$$

Наконец из 3-хлор-3-метилаллилового спирта (легко получаемого из 1,3-дихлорбутена-2) по нижеприводимым реакциям были синтезированы 3-(триалкилсилил)-3-метилаллиловые спирты, где $R = CH_3$ и C_2H_5

$$CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C} = CHCH_2OH + ClSiR_3 \xrightarrow{C_5H_5N} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C} = CHCH_2OSiR_3 \xrightarrow[ClSiR_3]{Na}$$

$$\rightarrow R_3Si\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CHCH_2OSiR_3 \xrightarrow[HCl]{H_2O} R_3Si\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CHCH_2OH.$$

Таблица

№ по пор.	Формула соединения	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$Cl_3SiCH_2CH_2Cl$	151,7 (751)	1,4652	1,4239	38,45	38,64	93
2	$Cl_3SiCHClCH_3$	136,5 (746,5)	1,4545	1,3912	38,56	38,64	
3	$Cl_3SiCHClCH_2Cl$	180 (755)	1,4850	1,5156	43,94	43,48	—
4*	$Cl_3Si\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}ClSiCl_3$	224 (741)	1,4972	1,5926	60,90	61,05	44
5	$Cl_3SiCH = CHCl$	133 (731)	1,4745	1,4364	38,37	38,17	60
6	$Cl_3SiCCl = CH_2$	124 (740)	1,4648	1,4243	38,01	38,17	
7*	$Cl_3Si\underset{\underset{CH_2}{\Vert}}{C}SiCl_3$	199—200 (740)	1,4930	—	—	—	—
8*	$(CH_3)_3SiCH = CHCl$	116,6 (741)	1,4380	0,8924	39,61	39,28	77
9*	$(C_2H_5)_3SiCCl = CH_2$	182—3 (739)	1,4595	0,9186	52,64	52,81	78,5
10*	$(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3$	145,0 (746)	1,4310	0,7589	58,79	57,96	89,5
11*	$(CH_3)_3Si\underset{\underset{CH_2}{\Vert}}{C}Si(CH_3)_3$	151,6 (756,5)	1,4374	0,7823	57,76	57,96	46,5
12*	$Si(CH = CH_2)_4$	130,2 (746,1)	1,4625	0,7999	46,87	46,92	65
13*	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH = CHCH_3$	118,5 (739)	1,4265	0,7546	43,59	43,58	32,5
14*	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH = C(CH_3)_2$	139,5 (743)	1,4361	0,7649	48,64	48,66	50,1
15*	$(CH_3)_3SiOCH_2CH = CClCH_3$	164—5	1,4350	0,9481	49,18	49,30	50,8
16*	$(CH_3)_3SiOCH_2CH = \underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}Si(CH_3)_3$	195 (759)	1,4369	0,8309	68,22	67,98	52
17*	$(CH_3)_3Si\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C} = CHCH_2OH$	47 (2)	1,4590	0,8698	45,34	45,25	60
18*	$(C_2H_5)_3Si\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C} = CHCH_2OCH_2CH_2CN$	113 (2)	1,4732	0,9215	72,90	72,71	85
19*	$(C_2H_5)_3SiOCH_2CH = CClCH_3$	72 (2)	1,4538	0,9553	62,56	62,83	82,5
20*	$(C_2H_5)_3SiOCH_2CH = \underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}Si(C_2H_5)_3$	101 (2)	1,4628	0,8716	94,98	95,04	52
21*	$(C_2H_5)_3Si\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C} = CHCH_2OH$	81 (2)	1,4725	0,8886	58,77	58,78	59
22*	$(CH_3)_3Si\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C} = CHCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$	65 (6)	1,4610	0,9153	59,15	59,24	80

* Получены впервые.

Эти первые представители непредельных кремнеорганических спиртов легко цианэтилируются акрилонитрилом. То обстоятельство, что тетравинилсилан в условиях синтеза Вюрца образовался с выходом в 65%, а тетрааллилсилан в этих условиях не получается вовсе, нетрудно понять в свете недавнего наблюдения Петрова и Щуковской [10], отметивших, что литийфенил разрывает связь Si — С в трифенилаллилсилане. Очевидно, что натрийаллил, образующийся в условиях синтеза Вюрца, также разрывает связи Si — С в тетрааллилсилане.

Синтез тетравинилсилана позволил установить, что винильная группа у атома кремния, в отличие от аллильной [11] группы не показывает экзальтации молекулярной рефракции. Сравнение спектров комбинационного рассеяния света тетравинилсилана и триэтилвинилсилана позволяет определить наиболее характеристические частоты винильного радикала у атома кремния: 1272, 1404, 1594, 3054 *см*$^{-1}$. Обнаружено также, что интенсивность этих линий растет пропорционально числу винильных групп, т. е. в $(CH_2{=}CH)_4Si$ она в 4 раза больше, чем в $(C_2H_5)_3SiCH = CH_2$. Аналогичное явление ранее было установлено и для аллилсиланов [11]*. Интересно также отметить, что тетравинилсилан присоединяет родан медленнее $(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$.

Свойства как ранее полученных соединений, но в настоящем исследовании более детально охарактеризованных, так и впервые синтезированных сведены в таблицу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетравинилсилан $(CH_2 = CH)_4Si$ (I). В однолитровой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой, газоподводящей трубкой, доходящей до дна, и мешалкой, расплавлено 140 *г* Na в 500 *мл* толуола. Быстро вращающейся мешалкой натрий превращен в пылевидное состояние. После охлаждения толуол с натрия был слит, и в колбу внесено 300 *мл* эфира и 250 *г* $SiCl_4$. Далее в колбу добавлялось 3—5 *мл* этилацетата и при работающей мешалке пропускался хлористый винил (осушаемый P_2O_5) так, чтобы эфир умеренно кипел. После 7 час. пропускания осадок отфильтрован, от фильтрата отогнан эфир и остаток перегнан под вакуумом; т. кип. 66—68° (90 *мм*). Повторная перегонка на колонке дала 70 *г* (I) с т. кип. 129—130°; выход 65%

Найдено %: С 70,49; 70,71; Н 8,91; 8,92; Si 20,82; 20,71
$C_8H_{12}Si$. Вычислено %: С 70,52; Н 8,88; Si 20,60

Δν: 305(20ш), 343(15), 584(35), 734(5), 962(12), 1010(12ш), 1271(90), 1404(150), 1594(160), 2846(15), 2950(35), 2474(325), 3009(20), 3054(125).

Хлорирование $C_2H_5SiCl_3$, $ClCH_2CH_2SiCl_3$ (II), $CH_3ClCHSiCl_3$ (III) и $Cl_3SiCH(CH_3)SiCl_3$. Хлорирование проведено при освещении ультрафиолетовым светом в условиях, ранее описанных [12], и проходит, повидимому, в жидкой фазе, так как в зоне реакции происходит капельно-жидкая конденсация хлорируемого вещества. При хлорировании 2 *кг* $C_2H_5SiCl_3$ с 93%-ным выходом получены соединения (II) и (III) в отношении 1 : 1,5. При хлорировании (III) до температуры в колбе 152° с 89%-ным выходом получены α,α- (IV) и α,β-дихлорэтилтрихлорсиланы (V) в отношении 1 : 0,6. Хлорированием (II) до 174° получена трудно разделимая смесь соединения (V) с β, β-дихлорэтилтрихлорсиланом (VI) с т. кип. 170—180°.

---

* Снятие спектров и их интерпретация были сделаны Ю. П. Егоровым.

Выход соединений (V) и (VI) 93%. При хлорировании $Cl_3SiCH(CH_3)SiCl_3$ с 44%-ным выходом получен $Cl_3SiCCl(CH_3)SiCl_3$ (VII) с т. кип. 199—200°

Найдено %: C 7,43; 7,24; H 0,98; 0,91; Si 17,47; 16,93; Cl 73,83; 73,83
$C_2H_3Si_2Cl_7$. Вычислено %: C 7,27; H 0,61; Si 16,99; Cl 75,12

Отщепление HCl из соединений (IV), (V), смеси (V) с (VI) и (VII) проводилось перегонкой их с хинолином [5] или диэтил- и диметиланилинами из колбы с последующей перегонкой дестиллата на колонке. Использование диэтил- и диметиланилина удобнее применения хинолина, так как при этом не образуется летучих солей, забивающих аппаратуру, и твердых остатков после реакции, трудно извлекаемых из колбы. Из смеси соединений (V) и (VI) с 60%-ным выходом получены $Cl_3SiCH{=}CHCl$ (VIII) и $Cl_3SiCCl = CH_2$ (IX) в отношении 1 : 1,3.

α-Хлорвинилтриметилсилан [5]$CH_2 = ClCSi(CH_3)_3$ (X). В 0,5 *л* эфира приготовлен CH_3MgJ из 45 *г* Mg и 350 *г* CH_3J, к которому в течение часа добавлено 100 *г* соединения (IX). После 5-часового кипячения содержимое колбы на следующий день разложено водой. Из эфирного слоя после отгонки эфира получено на колонке 42 *г* соединения (X) с т. кип. 104°. Выход 61,5%. Окраска, обусловленная иодом, уничтожается водным раствором Na_2SO_3.

β-Хлорвинилтриметилсилан $ClCH{=}CHSi(CH_3)_3$ (XI). К CH_3MgJ, приготовленному в 0,5 *л* эфира из 18,5 *г* Mg и 140 *г* CH_3J, добавлено за 2 часа 46 *г* (VIII). После 5-часового кипячения и обычной обработки получено на колонке 25 *г* соединения (XI) с т. кип. 114—116°; выход 77%

Найдено %: C 44,73; 44,6; H 8,33; 8,30; Si 20,63; 20,45; Cl 26,80; 25,70
$C_5H_{11}SiCl$. Вычислено %: C 44,59; H 8,31; Si 20,83; Cl 26,33

α-Хлорвинилтриэтилсилан $CH_2{=}ClCSi(C_2H_5)_3$ (XII). К C_2H_5MgBr, полученному из 77 *г* Mg и 420 *г* C_2H_5Br, в 1,5 *л* эфира добавлено 189 *г* соединения (IX). На следующий день после 2-часового кипячения и обычной обработки получено 133 *г* вещества (XII) с т. кип. 183°; выход 78,5%

Найдено %: C 54,06; 54,10; H 9,63; 9,64; Si 16,14; 15,97
$C_8H_{17}SiCl$. Вычислено %: C 54,36; H 9,69; Si 15,87

1,1-Бис-(триметилсилил)этилен $[(CH_3)_3Si]_2C{=}CH_2$ (XIII). 9 *г* Na в 30 *мл* толуола после расплавления превращены мешалкой в мелкую пыль. После охлаждения добавлено 0,5 *л* эфира и 20 *г* $(CH_3)_3SiCl$, 1,2 *мл* соединения (X) и 1,2 *мл* этилацетата. После начала реакции добавлено 23,5 *г* соединения (X) так, чтобы эфир умеренно кипел. Затем нагревали 2,5 часа. Далее осадок отфильтрован и фильтрат после отгонки эфира перегнан на колонке. Получено 14 *г* соединения (XIII) с т. кип. 151°; выход 46,5%

Найдено %: C 55,97; 55,99; H 11,50; 11,58; Si 32,55; 32,57
$C_8H_{20}Si_2$. Вычислено %: C 55,74; H 11,69; Si 32,55

1,2-Бис-(триметилсилил) этилен $(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3$ (XIV). К 10 *г* Na, измельченным в изооктане и в 250 *мл* эфира, добавлено 25 *г* $(CH_3)_3SiCl$ и 2 *мл* соединения (XI). После начала реакции, вызванной 1—2 *мл* этилацетата, добавлено 27 *г* соединения (XI). Через 4 часа кипячения осадок отфильтрован. Получено 34 *г* соединения (XIV), т. кип. 144—145°; выход 76%

Найдено %: C 56,06; 55,99; H 11,82; 11,69; Si 32,59; 32,35
$C_8H_{20}Si_2$. Вычислено: %: C 55,74; H 11,69; Si 32,55

Этилдиметилизокротилсилан $C_2H_5(CH_3)_2SiCH{=}C(CH_3)_2$ (XV). К 17 *г* Na в 250 *мл* эфира добавлено 41 *г* $C_2H_5(CH_3)_2SiCl$ и 1 *мл* этилацетата. Затем постепенно влито 47 *г* бромистого изокротила. Получено после обычной обработки 23,8 *г* соединения (XV); выход 50,1%

Найдено %: C 67,74; 67,56; H 12,75; 12,58; Si 19,71; 19,54
$C_8H_{18}Si$. Вычислено %: C 67,52; H 12,75; Si 19,72

Этилдиметилпропенилсилан $C_2H_5(CH_3)_2SiCH{=}CHCH_3$ (XVI). К 17 *г* Na в 250 *мл* эфира добавлено 41 *г* $C_2H_5(CH_3)_2SiCl$ и 1 *мл* этилацетата. Затем влили порциями 47 *г* бромистого пропенила. Получено после обычной обработки 14 *г* соединения (XVI) с т. кип. 114,5—119,5°; выход 32,5%

Найдено %: C 65,72; 65,70; H 12,30; 12,28; Si 22,37; 22,04
$C_7H_{16}Si$. Вычислено %: C 65,54; H 12,57; Si 21,87

(3-Хлорбутен-2)-окситриметилсилан $CH_3C(Cl){=}CHCH_2OSi(CH_3)_3$ (XVII).

Смесь 52 *г* $(CH_3)_3SiCl$ и 39 *г* 3-хлор-3-метилаллилового спирта кипятилась 4 часа до прекращения выделения HCl. Перегонкой на колонке получено 33 *г* соединения (XVII) с т. кип. 162—165°; выход 50,8%

Найдено %: C 46,54; 46,69; H 8,08; 8,29
$C_7H_{15}SiOCl$. Вычислено %: C 47,00; H 8,45

(3-Хлорбутен-2)-окситриэтилсилан $CH_3C(Cl){=}CHCH_2OSi(C_2H_5)_3$ (XVIII).

К смеси 142 *г* $(C_2H_5)_3SiCl$, 80 *г* пиридина и 250 *мл* бензола добавлено при перемешивании 109 *г* 3-хлор-3-метилаллилового спирта. Через двое суток осадок соли пиридина отфильтрован, а фильтрат разогнан. Получено 142 *г* соединения (XVIII) с т. кип. 70—72° (2 мм); выход 82,5%

Найдено %: C 53,80; 53,85; H 9,38; 9,36; Cl 16,33; 16,52; Si 12,09; 11,5
$C_{10}H_{21}SiOCl$. Вычислено %: C 54,39; H 9,59; Cl 16,06; Si 12,70

3-Триметилсилил-3-метилалкилокситриметилсилан
$(CH_3)_3SiC(CH_3){=}CHCH_2OSi(CH_3)_3$ (XIX)

К 8 *г* Na в 200 *мл* эфира с 21 *г* $(CH_3)_3SiCl$ после начала реакции, вызванной этилацетатом, добавляется 28,5 *г* соединения (XVII) в течение 2 час. После 3-часового нагревания и обычной обработки получено 18 *г* соединения (XIX) с т. кип. 195°; выход 52%.

Найдено %: C 55,35; 55,42; H 10,97; 11,14; Si 25,77; 25,68
$C_{10}H_{24}Si_2O$. Вычислено %: C 55,56; H 11,11; Si 25,93

3-Триэтилсилил-3-метилаллилокситриэтилсилан
$(C_2H_5)_3SiC(CH_3){=}CHCH_2OSi(C_2H_5)_3$ (XX)

К 25,5 *г* Na 0,5 *л* эфира и 85 *г* $(C_2H_5)_3SiCl$ добавлено 120 *г* соединения (XVIII). На следующий день отфильтрован осадок и перегонкой выделено 85 *г* соединения (XX) с т. кип. 101° (2 *мм*); выход 52%

Найдено %: C 62,95; 62,90; H 11,98; 12,12; Si 18,15; 18,39
$C_{16}H_{36}Si_2O$. Вычислено %: C 63,94; H 12,04; Si 18,07

3-Триметилсилил-3-метилаллиловый спирт $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCH_2OH$ (XXI)

16 *г* соединения (XIX) в 20 *мл* этилового спирта, 30 *мл* воды, 4 капли соляной кислоты кипятились 8 час. После сушки Na_2SO_4 и разгонки получено 5 *г* соединения (XXI) с т. кип. 45—47° (2 *мм*); выход 60%

Найдено %: C 58,24; 58,28; H 11,27; 11,11; Si 19,66; 19,54
$C_7H_{16}SiO$. Вычислено %: C 58,30; H 11,19; Si 19,42

3-Триэтилсилил-3-метилаллиловый спирт $(C_2H_5)_3SiC(CH_3)=CHCH_2OH$ (XXII).

Смесь 77 *г* соединения (XX), 100 *мл* этилового спирта, 23 *мл* воды и 3 *мл* соляной кислоты кипятилась 3 часа и на следующий день высушена и разогнана. Получено 25 *г* соединения (XXII) с т. кип. 81° (2 *мм*); выход 59%

Найдено %: C 63,58; 63,58; H 11,93; 12,01; Si 15,78; 15,73
$C_{10}H_{22}SiO$. Вычислено %: C 64,45; H 11,91; Si 15,05

Соединение (XXII) с разогреванием присоединяется к акрилонитрилу в присутствии метилата натрия, выход 85%.

Найдено %: C 65,44; 65,33; H 10,69; 10,54; Si 11,69; 11,41
$C_{13}H_{25}SiON$. Вычислено %: C 65,21; H 10,52; Si 11,72

ВЫВОДЫ

1. Показано, что конденсация в эфире при помощи натрия, активированного этилацетатом, триалкилхлорсиланов с производными галоидного винила дает возможность синтезировать с высокими выходами кремнеорганические соединения с α-положением кратной связи относительно атома кремния.

2. В конденсации с $SiCl_4$ был использован $CH_2=CHCl$, а с R_3SiCl — $CH_3CH=CHBr$, $(CH_3)_2C=CHBr$, $(CH_3)_3SiCH=CHCl$, $(CH_3)_3SiCCl=CH_2$ и $R_3SiOCH_2CH=C(CH_3)Cl$, где $R = CH_3$ и C_2H_5.

3. Впервые получено 16 кремнеорганических соединений, в том числе тетравинилсилан и γ-(триалкилсилил)-γ-метилаллиловые спирты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Усп. хим. **22**, № 4, 380 (1953).
2. E. A. Bassett, H. G. Emblem, M. Frankel, D. Ridge, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 177 (1948).
3. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1813 (1945).
4. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ, **7**, 2495 (1947).
5. L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1613 (1954).
6. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1402 (1950).
7. E. Braude, C. Timmons, J. Chem. Soc. **1950**, 2000.
8. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, ДАН **93**, 1049 (1953).
9. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan **20**, № 9, 493 (1953).
10. А. Д. Петров и Л. Л. Щуковская, ЖОХ **25**, 1128 (1955).
11. П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров и В. Ф. Миронов, ДАН **92**, № 3, 515 (1953).
12. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН **94**, № 3, 485 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Я. Т. ЭЙДУС и Р. И. ИЗМАЙЛОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 14. О ВЗАИМНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ БУТЕНА-1 И БУТЕНА-2 В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

Нормальные бутены являются наиболее простыми олефиновыми углеводородами (если не считать дейтеропропена), в молекулах которых может происходить смещение двойной связи с изомеризацией бутена-1 в бутен-2 и обратно. Эти превращения возможны и в момент образования н.бутенов, например при дегидратации н.бутанолов, дегидрировании бутана, димеризации этилена и других подобных процессах, а также при промежуточном их образовании в других реакциях.

Взаимные превращения бутена-1 и бутена-2 имеют не только теоретический, но и практический интерес, так как в ряде процессов один из изомеров может иметь преимущество над другим в качестве исходного продукта [1]. Чисто термическая изомеризация н.бутенов путем смещения двойной связи идет при сравнительно высоких температурах порядка 600—650° [2]. Патентные данные [3], согласно которым бутен-1 при 550° превращается в пустой кварцевой трубке на 87% в бутен-2, мало вероятны, так как при этой температуре содержание бутена-1 в равновесной смеси н.бутенов не превосходит 35% [4]. При более низких температурах смещение двойной связи возможно лишь в присутствии катализаторов. При 390° не наблюдалось [5] изомеризации бутена-2 в бутен -1, хотя с заметной скоростью шло цис-транс-превращение. Смещение двойной связи в н.бутенах, непосредственно или в момент их образования, в особенности из н.бутанолов, исследовалось над различными катализаторами, из которых наиболее активными оказались, с одной стороны, катализаторы кислотной природы: серная [6] и фосфорная [6—10] кислоты, сами по себе или нанесенные на твердые носители; фосфорный ангидрид [8], сульфат [7,8,11] и фосфат [6] алюминия, силикагель [7], окись алюминия, повидимому при наличии в ней кислотных примесей [7, 12—15], природные и синтетические алюмосиликаты [16—19], а с другой стороны, металлы и их окислы: ThO_2 [20], Co — Cu — ThO_2 [12], Co-уголь [21], металлический Ni [22, 23]. Необходимо отметить, что над металлическим Ni реакция идет только в присутствии водорода [22]. Над Co, отложенным на угле, димеризацией этилена при 35—40° и 50 атм. получалась смесь бутена-1 и бутена-2, отношение которых понижалось с уменьшением объемной скорости исходного этилена, что указывало на то, что первично образующийся бутен-1 изомеризуется в бутен-2. Над контактом Co—Cu—ThO_2, активным в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода, из бутена-1 при 190° и атмосферном давлении получался [12] отходящий газ с содержанием 34% бутена-2. При повторном пропускании продуктов реакции над катализатором в отходящем газе уже содержалось 53% бу-

тена-2. В аналогичном опыте с цис-бутеном-2 отходящий газ содержал 7% бутена-1. В опытах длительностью в 20—24 час. с применением циркуляционной системы достигалось равновесие, когда исходили из цис-бутена-2 или из смеси н.бутена-1, с содержанием 13,8% бутена-1. В равновесной смеси содержалось 11,3% бутена-1, 31,0% цис- и 57,7% транс-бутена-2. Изобутен при этом не образовывался. Над невосстановленным контактом, однако, реакция смещения двойной связи практически не шла.

В настоящей работе ставилось целью выяснение возможности изомеризации бутена-1 в бутен-2 и обратно в условиях каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами [24]. Этот вопрос непосредственно связан с одной из предыдущих работ по гидроконденсации окиси углерода с бутеном [25], полученным дегидратацией бутанола-1 над Al_2O_3 при 400°, а также с представлением о том, что образование углеводородных цепей при гидроконденсации окиси углерода с этиленом и пропиленом происходит ступенчато, а следовательно с промежуточным образованием бутена. Для решения поставленной задачи исследовалось поведение бутена-1 и бутена-2 над катализатором реакции гидроконденсации при атмосферном давлении, температуре 190°, в отсутствие или в присутствии водорода, но всегда в отсутствие окиси углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение состава смеси бутенов является одной из наиболее сложных задач, возникающих при исследовании изомеризации бутенов. Погрешности в методах анализа являются источником многочисленных расхождений в результатах, полученных разными авторами. Применявшиеся ранее разные методы, основанные на бромировании смесей бутенов [6, 13, 17], оказались неточными из-за возможности термической изомеризации дибромидов при их разгонке. Низкотемпературная разгонка бутенов на колонке типа Подбильняка [6, 7, 12, 15], дополненная обычным газовым анализом фракций [7, 12], также недостаточна. Простым и быстрым методом определения состава жидкой смеси н.бутенов является измерение ее упругости паров при —80° [22] или при 0° [26].

Нами применялся комбинированный метод определения смесей бутенов, в который включались низкотемпературная фракционировка на колонке Подбильняка, сернокислотный анализ фракций, дополненный контролем на реактив Дениже для изобутена, и определение при нуле упругости паров сжиженных фракций. При расчетах состава на основании упругости паров смесей мы пользовались законом Рауля. Линейная зависимость упругости паров от молярного состава смеси была показана раньше [19]. Погрешность метода упругости паров при нуле может быть оценена меньше, чем в 1%. Упругости паров при нуле P_0 следующие [26]: изобутена 988,4 ± 0,6, бутена-1 964 ± 1, транс-бутена-2 733,6 ± 0,3, цис-бутена-2 660 ± 1,5 и н.бутана 775 *мм* рт. ст. [27].

Получение бутена-1

Свежеперегнанный н.бутиловый спирт, т. кип. 116,5—117,0° (756 *мм*), n_D^{20} 1,3991, d_4^{20} 0,8098; найдено *MR* 22,13; вычислено для C_4H_9OH *MR* 22,20 (литературные данные [28, 29]: n_D^{20} 1,3992, d_4^{20} 0,80978), дегидратировался над продажной Al_2O_3 при 390°. Полученный газ после сушки над $CaCl_2$ вымораживался смесью твердой углекислоты и ацетона. Для обогащения бутеном-1 жидкий бутен разгонялся на низкотемпературной колонке типа Подбильняка; собирался отгон, начиная с —6,2°. Результат подобной разгонки (28 *мл* жидкого бутена) приведен в табл. 1.

Вторичной разгонкой фракции 1 на той же колонке выделена узкая фракция с т. кип. —6° и P_0 962,5 *мм*, что соответствует составу 99,4%

бутена-1 и 0,6% бутена-2; она составляла ~60% фракции I и ~45% исходного бутена. В других партиях удавалось получить таким образом бутен-1 с P_0 964 *мм*.

Таблица 1

Фракции	Пределы кипения в °C	Выходы фракции в *л* газа	Упругость паров при 0° (*P*) в *мм* рт. ст.	Содержание бутена-1 в %	Содержание бутена-2 в %
I*	От —6,2 до —6 (вкл.)	5,4	952	95,5	4,5
II	—6 — +0,8	1,0	860	55,5	44,5
III	0,8 — 3	0,65	782	21,3	78,7

* Фракция I содержала ≈ 0,4% изобутена.

Получение бутена-2

Бутен-2 получался из перегнанного на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок синтезированного гидрированием метилэтилкетона бутанола-2 с т. кип. 99,2 (758 *мм*), n_D^{20} 1,3970, d_4^{20} 0,8068, найдено MR 22,11; вычислено для C_4H_9OH MR 22,20 (литературные данные [30]: n_D^{20} 1,39780 [31]; 1,3973 [32]; d_4^{20} 0,8063 [29]; 0,80652 [33]; т. кип. 99,5° (760 *мм*), [34] 99, 53°) дегидратацией его над окисью алюминия при 340°. Полученный таким образом бутен содержал 99% н.бутенов и ~1% изобутена и сжиженный имел P_0 775 *мм*.

При разгонке 175 *мл* жидкого бутена на низкотемпературной колонке отогнано 6 *л* газа (13,7%) в интервале температуры кипения от —42 до 0,8° (до —4° отогналось 2,5 *л*, от —4 до —1° 1,5 *л*, от —1 до 0,2° 1 *л* и от 0,2 до 0,8° 1 *л*). Эта фракция (т. кип. 42—0,8°) имела P_0 1050 *мм*. Весь остаток (86,3%) в свою очередь был разогнан на той же колонке в интервале от 0,8 до 4° на 5 равных фракций по 30 *мл* (жидких) каждая, имевших последовательно P_0 = 746, 743, 732,8, 729,8 и 728 *мм*. Для опытов была взята не содержавшая ни бутена-1, ни изобутена последняя фракция (P_0 = 731 *мм*).

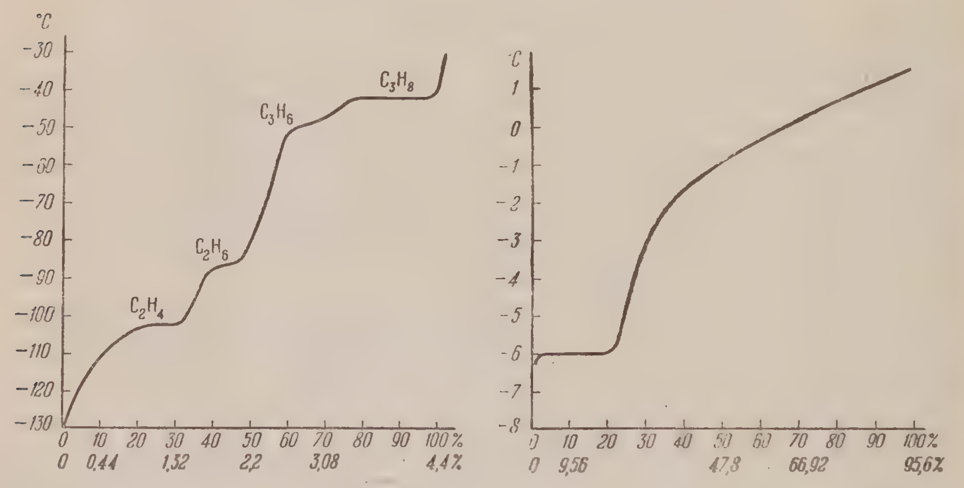
Контакты (по 30 *мл*) во всех опытах были одного приготовления; перед реакцией обрабатывались H_2 при 450°. Их активность в реакции гидроконденсации CO с олефинами при испытании с газовой смесью 70% C_2H_4, 5% CO и 25% H_2 при объемной скорости 100 час$^{-1}$ и 190° выражалась выходом углеводородов ~500 *мл*/*м*^{3}. После опытов по изомеризации контакты сохраняли активность в реакции гидроконденсации. Опыты проводились в стеклянной трубке диаметром 12 *мм*.

1) В отсутствие H_2 (о п ы т 287, к о н т а к т 64). С целью полного удаления H_2 с поверхности контакта после вытеснения азота при 190° пропущен бутен-1 (P_0 964 *мм*) в течение 2 час. с объемной скоростью 70 час$^{-1}$. Пропущено 4,2 *л* и получено обратно 2,8 *л* газа, имевшего P_0 924 *мм* и состав 98,6% n-C_4H_8 и 1,4% C_5H_{10}, что соответствует 83,3% бутена-1, 15,3% бутена-2 и 1,4% бутана*. Далее пропущено при тех же

* Рассчитано на образование равновесной смеси транс- и цис-бутена-2. Если рассчитать на транс-бутен-2, то получится 16,2% бутена-2 вместо 15,3%.

условиях 2,63 *л* того же бутена-1 и получено обратно 2,6 *л* газа, имевшего P_0 953 *мм* и состав 100% н.бутена, и, наконец, пропущено еще 2,1 *л* бутена-1 и получено обратно 2,1 *л* газа, имевшего P_0 953 *мм* и состав 100% н.бутена. Состав последних двух порций газов, полученных в результате пропускания бутена-1 над катализатором, равен 95,8% бутена-1 и 4,2% бутена-2*. Таким образом, бутен-1 в отсутствие водорода практически не изомеризуется (~ 4%); над катализатором, содержащим водород, но в отсутствие последнего в исходном газе, бутен-1 изомеризуется на ~15%.

2) В присутствии H_2 (опыт 288, контакт 65). Над контактом 65 пропускалась при 190° газовая смесь состава 90,1% бутена-1 (P_0 962,5 *мм*, 0,6% бутена-2) и 9,9% водорода с объемной скоростью 66 час$^{-1}$. Было пропущено 7,7 *л* газа, из них 6,9 *л* бутена 0,76 *л* H_2. Отходящий газ вымораживался при —70°, причем получено 225 *мл* газа, не сконденсировавшегося при этой температуре, состава: 8,2% C_2H_4 и 91,8% $H_2 + CH_4 + C_2H_6$. Сконденсировалось ~15 *мл* жидкости, перешедшей при испарении в 3,7 *л* газа состава: 0,4% изобутена, 90,5% C_nH_{2n} и 9,1% C_nH_{2n+2}. Конденсат разогнан на колонке Подбильняка, причем часть конденсата, кипевшая ниже бутенов, а именно в пределах от —103 до —30° и составлявшая 4,4% конденсата, имела состав: 16,5% C_2H_4, 22,0% C_3H_6 и 61,5% C_nH_{2n+2} ($n < 4$). Кривая разгонки этой части конденсата представлена на фиг. 1.



Фиг. 1. Кривая разгонки продуктов изомеризации бутена-1 (опыт 288), кипевших ниже бутенов

Фиг. 2. Кривая разгонки фракции C_4 продуктов изомеризации бутена-1 (опыт 288)

Из кривой фиг. 1 можно оценить отношение $C_2H_4 : C_2H_6 : C_3H_6$ = 1,0 : 1,1 : 1,5. Второй ряд цифр у оси абсцисс на фиг. 1 показывает долю (в %) от всего конденсата. Оставшиеся 95,6% конденсата представляли собой фракцию C_4 и имели следующий состав: 0,4% изобутена, 90,9% н.бутенов и 8,7% бутана. Фракция C_4 продукта реакции была разогнана на той же колонке. Результаты разгонки приведены в табл. 2, содержание бутена-1 и бутена-2 рассчитаны по упругости паров P_0 с учетом содержания бутана, изобутена и н.бутенов, определенных газовым анализом.

Кривая разгонки фракции C_4 представлена на фиг. 2. Остатка, соответствующего фракции C_5 или более высококипящим углеводородам, не было получено.

* Рассчитано на равновесную смесь обеих форм бутенов-2; если рассчитать на транс-бутен-2, то получится 95,8% бутена-1 и 4,2% бутена-2.

Из табл. 2 следует, что фракция C_4 продукта изомеризации бутена-1 в присутствии 10% H_2 имеет следующий состав: 41,9% бутена-1, 47,5% бутена-2, 10,4% бутана и 0,2% изобутена. По данным о составе фракции III, содержащей основную массу бутена-2 (86%) и ее P_0, найдено, что в ней отношение цис- и транс-форм бутена-2 равно 1 : 4,3.

Таким образом, при 190° происходит изомерное превращение бутена-1 в бутен-2 в присутствии 10% H_2. При объемной скорости 66 час$^{-1}$ получается смесь с соотношением бутена-1 к бутену-2 1 : 1,1, равновесное отношение при 190° 10,8 : 89,2 [4]. Отношение цис-формы к транс-форме бутена-2 составляет 1 : 5,1 (равновесное — 29,5 : 59,7 [4]). При реакции наблюдается частичное гидрирование: во фракции C_4 содержится 10,4% бутана. Гидрогенолиз и скелетная изомеризация бутена-1 идут в ничтожной степени.

Таблица 2

Фракции	Пределы кипения в °С	Выход фракции в % от исходной фракции C_4	Упругость паров при 0° (P_0) в *мм* рт. ст.	Содержание бутена-1		Содержание бутена-2		Содержание изобутена		Содержание бутана	
				в %	в *мл* газа	в %	в *мл* газа	в %	в *мл* газа	в %	в *мл* газа
I	—6	26	970	97	883	—	—	0,6	5,5	2,4	22
II	от —6 до —0,7	28	877	59,4	582	23,2	227	—	—	17,4	171
III	от —0,7 до 3	46	725	—	—	89,1	1434	—	—	10,9	175

Опыты по изомеризации бутена-2 в бутен-1

1) В отсутствие H_2 (опыт 289, контакт 66,30 *мл*). Водород вытеснялся из реакционной трубки азотом при 250°, а затем при 190° пропускался бутен-2, который гидрировался (отходящий газ в количестве 0,6 *л* содержал 82,7% бутена и 17,3% бутана). Далее над катализатором пропускался бутен-2 (P_0 731 *мм*, 96,5% транс- и 3,5% цис-формы) при 190° и объемной скорости 66 час$^{-1}$. Пропущено 3,5 *л* газообразного бутена-2, который получен обратно почти без изменения объема и состоял на 100% из бутена-2 и после сжижения имел P_0 731,5 *мм*. Таким образом, в указанных условиях бутен-2 не изомеризовался в бутен-1 и не претерпевал цис-транс-превращения.

Опыт 290. Далее бутен-2 (P_0 731 *мм*) в количестве 3,7 *л* пропущен над тем же контактом с той же объемной скоростью при 230°; отходящий газ после сжижения имел P_0 739,5 *мм* и содержал 0,7% изобутена и 99,3% н. бутенов. Эти данные соответствуют содержанию бутена-1 в 2,9%. Таким образом, при более высокой температуре (230°) степень смещения двойной связи в бутене-2 была все же мала.

2) В присутствии H_2 (опыт 291, контакт 67). При 190° и объемной скорости 69 час$^{-1}$ пропущено 7,2 *л* газовой смеси 90% бутена-2 (P_0 728 *мм*, 6,8% цис- и 93,2% транс-формы) и 10% водорода. Обратно получено 3,6 *л* газа, которые после сжижения дали 15 *мл* жидкости, имевшей P_0 881,5 *мм* и состав: 0,3% изобутена, 93,2% C_nH_{2n} и 6,5% C_nH_{2n+2}. Эти 15 *мл* были разогнаны на колонке Подбильняка со следующими результатами: отогнано до —40° 153 *мл* газа (фракция I), составляющих 4,6% состава: 15,2% C_2H_4, 34,9% C_3H_6 и 49,9% C_nH_{2n+2}. Остаток, имевший P_0 729.5 *мм*, был в свою очередь разогнан на две фракции: фракция II с т. кип. от —7 до —5°,23 *мл* (газа) и фракция III от 0 до 3°,3,33 *л* газа. Фракция III не содержала изобутена и состояла на 95,5% из н.бутенов и 4,5% — из бутана. Из приведенных данных следует, что сконденсиро-

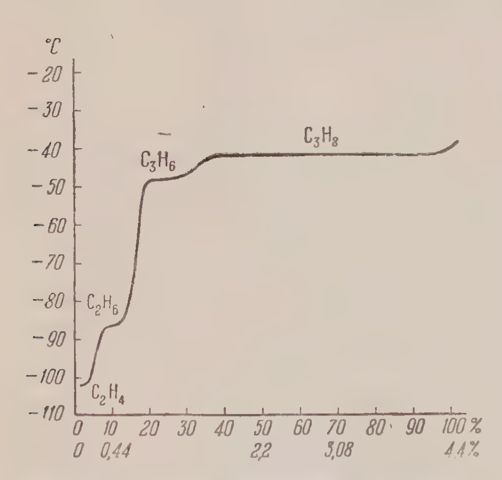
ванный газ в целом имел следующий состав: 0,75% этилена, 1,6% пропилена, 4,2% бутана, 90,4% бутена-2, 2,25% этана + пропана и 0,7% бутена-1 + изобутена.

Фиг. 3. Кривая разгонки продуктов изомеризации бутена-2 (опыт 291)

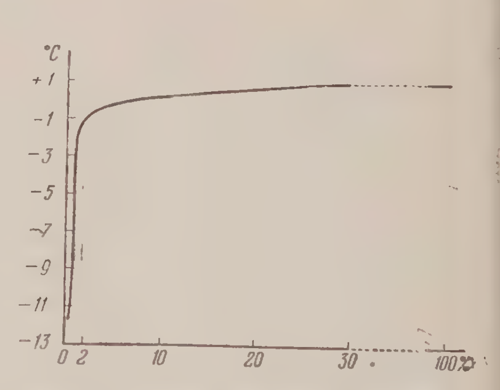
Помимо газа в опыте 291 было получено 0,3 *мл* жидкости, сконденсировавшейся при обычной температуре, что составляет выход жидких углеводородов в 37,5 *мл/м*³.

Таким образом, при изучении смещения двойной связи в бутене-2 в присутствии 10% H_2 и 190° практически бутена-1 в продуктах реакции не обнаружено. Частично идет гидрогенизация и гидрогенолиз и в весьма слабой степени гидрополимеризация бутена-2.

Опыт 292. Над тем же контактом 67 приведен опыт 292 по изомеризации со смесью 73,4% бутена-2 (P_0 728 *мм*) и 26,6% H_2 при 190° и объемной скорости 100 час⁻¹. Пропущено 9 *л* газовой смеси; получено обратно 0,5 *мл* жидкого конденсата (50 *мл/м*³), 3,75 *л* газа, сконденсировавшегося в 15 *мл* жидкости, и 0,9 *л* газа, не конденсировавшегося при —70° состава: 7,2% C_2H_4, 80,1% H_2 и 12,7% $CH_4 + C_2H_6$.



Фиг. 4. Кривая разгонки продуктов изомеризации бутена-2 (опыт 292), кипевших ниже бутенов



Фиг. 5. Кривая разгонки фракции C_4 бутена-2 (опыт 292)

Ожиженный газ (3,75 *л*) состава: 89,0% C_nH_{2n}, 11,0% C_nH_{2n+2}, был разогнан на колонке Подбильняка на следующие фракции (фиг. 4 и 5): Фракция I, т. кип. от —103 до —40°; 163,8 *мл* (газа) (4,4%) состава 7,8% C_2H_4, 29,2% C_3H_6 и 63,0% $C_2H_6 + C_3H_8$. После отгонки фракции I остаток имел P_0 739 *мм*. Фракция II, т. кип. от —40 до —2°; 23,4 *мл* (0,6%) (не анализировалась); фракция III, т. кип. от —2 до 1°; 3557 *мл* (95%) состава: 92,6% C_4H_8 и 7,4% C_4H_{10}.

На фиг. 4 представлена кривая разгонки фракции I, а на фиг. 5 — кривая разгонки фракций II и III.

Сконденсировавшийся газ имел общий состав: 0,3% C_2H_4, 1,3% C_3H_6, 0,6% бутена-1 (с примесью изобутена), 88,0% бутена-2, 2,8% C_2H_6 +

$+C_3H_8$ и 7% C_4H_{10}. Из этих данных видно, что отходящий газ практически не содержит бутена-1.

В табл. 3 обобщены результаты, полученные при изучении изомеризации бутена-1 в бутен-2 и обратно над катализатором гидроконденсации при 190°.

Таблица 3

Исходный газ		Объемная скорость в час$^{-1}$	Состав фракции C_4 продуктов реакции в %			
бутен	H_2 в смеси в %		бутен-1	бутен-2	бутан	бутен-1 / бутен-2
Бутен-1	0	70	95,8	4,2	—	1 : 0,04
Бутен-1	9,9	66	41,9	47,5	10,4	1 : 1,1
Бутен-2	0	66	—	100	—	—
Бутен-2	10	69	0,7	94,9	4,4	1 : 174
Бутен-2	26,6	100	0,7	92,0	7,3	1 : 171

При рассмотрении полученных данных внимание привлекает то обстоятельство, что бутен-1 изомеризуется в бутен-2 в присутствии водорода, чем доказывается активность катализатора в этой реакции. Значительная часть бутена-1 остается адсорбированной на поверхности катализатора; когда же исходили из одного олефина (в отсутствие водорода), поглощение его было меньше. Повидимому, в присутствии H_2 бутен-2 также изомеризуется в бутен-1, который, однако, остается адсорбированным на поверхности катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась каталитическая реакция бутен-1 $\rightleftarrows$ бутен-2 как в присутствии, так и в отсутствие водорода в условиях реакции гидроконденсации окиси углерода с олефинами, но в отсутствие CO.

2. Показано, что изомеризации бутена-1 в бутен-2 и обратно в отсутствие водорода практически не происходит.

3. Бутен-1 в присутствии 10% водорода изомеризуется в бутен-2, причем соотношение бутена-1 к бутену-2 в продуктах реакции равно 1 : 1,1 (при объемной скорости 66 час$^{-1}$).

4. При исследовании изомеризации бутена-2 в присутствии 10 и 26,6% водорода при объемной скорости 69 и 100 час$^{-1}$ в продуктах реакции бутена-1 практически не обнаружено.

5. Гидрирование олефина в опытах с бутеном-1 происходит значительно быстрее (~2 раза), чем в опытах с бутеном-2 в аналогичных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Koch, F. Hilberath, Brennst.-Chem. **23**, 67 (1942).
2. C. D. Hurd, A. R. Goldsby, J. Am. Chem. Soc. 56, 1812 (1934).
3. F. Runge, M. Mueller-Cunradi, Ам. пат. 1914674 (1933); C. A. **27**, 4253 (1933).
4. А. В. Фрост, ЖОХ 9, 1813 (1939).
5. G. B. Kistiakowski, W. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 58, 766, 1058 (1936).
6. W. G. Young, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc. 52, 1964 (1930).
7. В. Жаркова и Б. Молдавский, ЖОХ **17**, 1268 (1947).
8. A. Gillet, Bull. Soc. Chim. Belg. **29**, 192 (1920).

9. A. T. King, J. Chem. Soc. 1919, 115, 1404.
10. V. N. Ipatieff, H. Pines, R. E. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 56, 2696 (1934).
11. M. Lépingle, Bull. (4), 39, 741 (1926).
12. H. Koch, H. Richter, Oel u. Kohle 40, 231 (1944).
13. C. Mitignon, H. Moureu, M. Dodé, C. r. 196, 973, 1560 (1933); Bull. (5), 2, 1169, 1181 (1935).
14. W. W. McCarthy, J. Turkevich, J. Chem. Soc. 1944, 12, 405.
15. H. Pines, J. Am. Chem. Soc. 55, 3892 (1933).
16. H. H. Voge, N. C. May, J. Am. Chem. Soc. 68, 550 (1946); H. H. Voge, N. C. May, B. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem. 38, 1033 (1946).
17. M. Б. Турова и О. Б. Латич, ЖПХ 20, 251 (1947).
18. Х. И. Арешидзе и Е. К. Тавартkиладзе, ЖПХ, 21, 281 (1948); Х. И. Арешидзе, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 178.
19. J. Turkevich, R. K. Smith, J. Chem. Phys. 16, 466 (1948); Nature 157, 874 (1946).
20. С. Б. Анисимов, Труды Лен. хим.-техн. ин-та им. Ленсовета № 6, 200 (1938).
21. H. A. Cheney, S. H. McAllister, E. B. Fountain, J. Anderson, W. H. Peterson, Ind. Eng. Chem. 42, 2580 (1950).
22. G. H. Twigg, Trans. Faraday Soc. 35, 934 (1939); Proc. Roy. Soc. 178 A, 106 (1941).
23. T. I. Taylor, V. H. Dibeler, J. Phys. Coll. Chem. 55, 1036 (1951).
24. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и др., Изв. АН СССР, ОХН 1949, 110, 326; 1950, 98, 377, 647, 1951, 722; 1952, 978, 1076; 1953, 704; 1954, 149, 882, 890.
25. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, М. И. Батуев и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 145.
26. B. A. Lamb, E. E. Roper, J. Am. Chem. Soc. 62, 806 (1940).
27. R. C. Wackher, C. B. Linn, A. V. Grosse, Ind. Eng. Chem. 37, 464 (1945).
28. C. P. Smyth, W. N. Stoops, J. Am. Chem. Soc. 51, 3314 (1929).
29. E. Berner, Z. Phys. Chem., 141 A, 109 (1929).
30. E. Pahlavouni, Bull. Soc. Chim. Belg. 36, 545 (1928).
31. M. Faillebin, C. r. 175, 1078 (1922); Ann. chim. (10), 4, 170 (1925).
32. W. W. Clough, C. O. Johns, Ind. Eng. Chem. 15, 1031 (1923).
33. J. Timmermans, F. Martin, J. chim. phys. 25, 431 (1928).
34. R. F. Brunel, J. L. Crenshaw, E. Tobin, J. Am. Chem. Soc. 43, 574 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Я. Т. ЭЙДУС и Р. И. ИЗМАЙЛОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 15. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С БУТЕНОМ-2

В более раннем сообщении [1] описаны опыты гидроконденсации окиси углерода с н. бутеном, полученным дегидратацией бутанола-1 над окисью алюминия и представлявшим собой смесь н.бутенов с преобладанием бутена-1. Применялась эквимолекулярная смесь полученного таким образом бутена и водорода при наличии 4—6% окиси углерода. В результате реакции гидроконденсации были получены жидкие углеводороды с выходом до 635 *мл/м*^{3}, или 55 *мл/л* катализатора в час. Примерно 30—35% прореагировавшего олефина гидрировались в бутан. Жидкий конденсат после дебутанизации кипел в пределах 28—276°, содержал 28% олефинов и после гидрирования в нем обнаружено ~24 объемн. % фракции C_5 (около половины — изопентан), 15 объемн. % C_6, по 8 объемн. % C_7 и C_8 и 9 объемн. % C_9.

Представляло интерес исследовать отношение к реакции гидроконденсации с окисью углерода бутена-2, так как до сих пор нет данных о поведении в этой реакции симметрично двузамещенных этиленов. При попытке применить в реакции гидроконденсации с окисью углерода циклогексен [2], который может быть рассмотрен как симметрично двузамещенный этилен, оказалось, что, помимо «необратимого» катализа и гидрирования в циклогексан, происходит только до некоторой степени метилирование с образованием однометильного и 1,2-двухметильного производного циклогексена.

В настоящей работе ставилось целью изучение реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2. Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [1]. Получение чистого бутена-2 для составления исходных газовых смесей и методика определения состава фракции C_4 описаны нами ранее в предыдущей работе [3]. Все примененные контакты были одного приготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 приведены опыты гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 при 190° и атмосферном давлении в проточной системе в стеклянной реакционной трубке диаметром 12 *мм* над контактами 68—72 (объемом по 30 *мл*; контакт 71 имел объем 50 *мл*), которые подвергались регенерации через каждые 15 час. Исходная смесь готовилась из бутена-2, не содержавшего примесей бутена-1 и изобутена и имевшего упругость пара при нуле (P_0) 728—732 *мм*, что соответствует транс-бутену-2 с примесью 2,2—7,6% цис-бутена-2, и состояла на 70—75% из бутена-2, 21-26% водорода и 4—6% окиси углерода.

Объемная скорость пропускания исходного газа над контактом составляла 100 час$^{-1}$. Как видно из табл. 1, выход жидких углеводородов (счи-

Таблица 1

Контакт	Опыты	Длительность опыта в час.	Объемная скорость в $час^{-1}$	Контракция в %	Состав исходного газа в объемн. %			Выход в $мл/м^3$			Выход Т + Л в $мл/л \cdot час$
					бутен-2	H_2	CO	тяжелое масло (Т)	легкое масло (Л)	Т + Л	
68	293	6,5	91	35,0	72,7	22,6	4,7	254,2	101,7	355,9	32,3
68	294	6,5	100	35,7	74,4	21,2	4,4	204,1	173,5	377,5	37,9
69	295	12,0	99	37,3	72,2	23,1	4,7	275,7	192,1	267,8	45,8
69	296	13,0	101	37,0	71,5	23,0	5,5	309,8	232,5	542,3	55,5
70	297	13,0	100	33,0	71,3	23,3	5,4	299,3	92,0	391,3	39,2
71	298	11,0	103	38,5	72,0	22,1	5,9	264,5	87,3	351,8	36,0
72	299	12,5	102	39,5	72,6	23,0	4,4	240,4	108,5	348,9	35,8
72	300	23,2	102	33,3	70,0	26,0	4,0	243,1	101,5	344,6	35,2
72	301	40,0	100	34,3	70,7	24,2	5,1	219,8	185,3	405,1	40,5

тая на $C_4H_8 + H_2 + CO$) составлял 350—550 $мл/м^3$, или 32—55 $мл/л$, катализатора в час при контракции исходного газа 33—39,5%. Отношение тяжелого масла к легкому составляло 1,2 : 3,2.

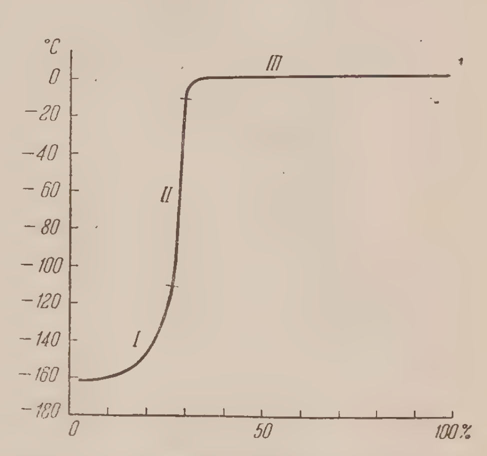
В некоторых опытах проводилось определение состава отходящих газов, и на основе полученных данных определялась степень участия каждого компонента исходной газовой смеси в реакции. В качестве примера приведены данные, полученные в опыте 294 (табл. 1). В этом опыте было пропущено 19,6 *л* (н. т. д.) смеси, состав которой приведен в табл. 1, и получено, помимо жидкого конденсата, 11,6 *л* газа, из которых 2,7 *л* не конденсировались, а 8,9 *л* конденсировались при — 70°. Часть всего полученного газа в количестве 3 *л* была разогнана на низкотемпературной колонке Подбильняка. Результаты разгонки приведены в табл. 2 и на фиг. 1.

Таблица 2

Фракции	Т. кип. в °C	Содержание фракции в отходящем газе в %	Состав фракций		
			газ	% газа на фракцию	% газа на весь отходящий газ
I	−160 ÷ −110	26,0	H_2	63,0	16,4
			CO	14,6	3,8
			CH_4	22,4	5,8
II	−110 ÷ −10	4,5	C_2H_4	2,8	0,13
			C_3H_6	17,8	0,8
			$C_2H_6 + C_3H_8$	74,0	3,33
			CO	5,4	0,24
III	−10 ÷ 2	69,5	Бутен-2	95,5	66,4
			Бутан	4,5	3,14

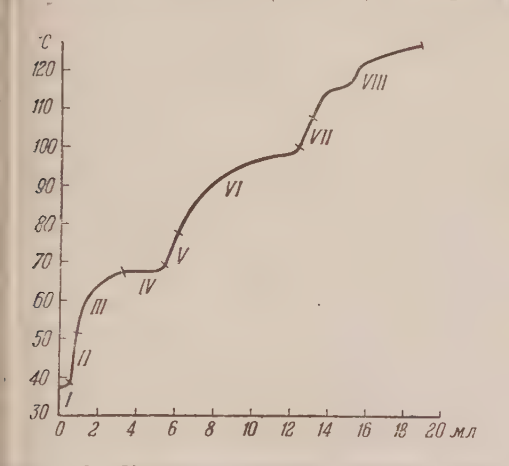
Фракция III имела P_0 732 *мм* и не содержала ни бутена-1, ни изобутена. Исходный бутен-2 имел P_0 731 *мм*, что соответствует транс-бутену-2 с примесью 3,4% цис-бутена-2. Во фракции III содержалось 4,5% цис-бутена-2. На основании данных, приведенных в табл. 2, найдено, что бутен-2 прореагировал на 47,2%, водород — на 54,3%, окись углерода — на 45,6%. Продуктов гидрокрекинга ($C_1 + C_2 + C_3$) образовалось $\sim 2\%$ от исходного и $\sim 4\%$ от прореагировавшего бутена-2; бутана — соответственно $\sim 2,5\%$ и $\sim 5,0\%$.

Полученный в опытах 293—301 жидкий конденсат в количестве ~170 *мл* был отделен от реакционной воды, дважды промыт 2%-ным раствором щелочи, отмыт водой до нейтральной реакции и запаян в ампулу с безводной сернокислой медью. После обезвоживания и отделения от сернокислой меди фильтрованием конденсат подвергся дебутанизации на низкотемпературной колонке, причем при температуре ниже 20° была отогнана часть конденсата, составлявшая ~18% по объему и имевшая состав: 85,8% бутена-2 и 14,2% бутана. Эти количества бутена-2 и бутана, которые должны быть учтены при исследовании отходящего газа настолько малы, что не вносят существенных изменений в приведенные выше расчеты его состава. После дебутанизации конденсат имел n_D^{20} 1,4215 и d_4^{20} 0,7389; показатель преломления не изменился после кипячения над металлическим натрием на укороченной низкотемпературной колонке в течение 2 час.



Фиг. 1. Кривая разгонки газовой фракции — продуктов гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2

Дебутанизированный конденсат, имевший бромное число 38,9 (~37% непредельных), в количестве 90 *мл* был прогидрирован в присутствии платинированного угля (3 *мл*), к которому добавлено H_2PtCl_6 [4]. После поглощения 3,5 *л* (н. т. д.) водорода добавлено 1 *мл* платинированного угля и после этого поглотилось еще 0,1 *л* водорода. После сушки над сернокислой медью гидрогенизат, имевший n_D^{20} 1,4179, d_4^{20} 0,7362 и бромное число 0,6, был разогнан в количестве 73 *мл* при 747 *мм* на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок.



Фиг. 2. Кривая разгонки жидких углеводородов — продуктов гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2

До 130° перегналось ~26 объемн. %. Кривая разгонки представлена на фиг. 2. Остаток от перегонки на колонке был отогнан из колбы Фаворского. Все отобранные фракции и их свойства приведены в табл. 3. Промежуточные фракции, составлявшие менее 0,3%, в табл. 3 не приводятся.

Из табл. 3 и фиг. 2 следует, что конденсат перегоняется до 152° на ~30 объемн. % и содержит углеводородов C_5, C_6, C_7, C_8 и C_9 в соотношении ~1 : 6 : 9 : 8 : 4. Пентановая фракция (фр. I) с интервалом кипения 36—38°, n_D^{20} 1,3579, составлявшая 0,8% конденсата, представляет собой н.пентан. Литературные данные [5]: т. кип. 36,07°, n_D^{20} 1,3575. Фракция III по своим свойствам ближе всего подходит к 2-метилпентану (т. кип. 60,27°, n_D^{20} 1,3715, d_4^{20} 0,6532 [5]), а фракция IV с т. кип. 68—69°, n_D^{20} 1,3750, d_4^{20} 0,6580 представляет собой н.гексан. Литературные данные [5]: т. кип. 68,74°, n_D^{20} 1,3749, d_4^{20} 0,6594. Гептановая

фракция VI имеет константы n_D^{20} 1,3859, d_4^{20} 0,6806, несколько пониженные по сравнению с константами н.гептана (т. кип. 98,43°, n_D^{20} 1,3877, d_4^{20} 0,6837 [5]).

Поскольку из гептанов, имеющих одну боковую цепь, только 2-метилгексан имеет константы более низкие (т. кип. 90,05°, n_D^{20} 1,3849, d_4^{20} 0,6786

Таблица 3

Фракции	Т. кип. в °C	Содержание фракции в исходном конденсате в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	C_n
I	36—38	0,8	1,3579	—	C_5
II	45—51	0,4	1,3620	—	—
III	53—68	3,4	1,3718	0,6494	C_6
IV	68—69	2,7	1,3750	0,6580	C_6
V	72—78	1,4	1,3771	0,6616	—
VI	80—100	8,4	1,3859	0,6806	C_7
VII	104—108	1,4	1,3897	0,6801	—
VIII	110—127	7,5	1,3967	0,7013	C_8
IX	138—152	3,8	1,4056	0,7178	C_9
X	158—174	4,8	1,4096	0,7272	C_{10}
XI	180—200	5,3	1,4163	0,7415	C_{11}
XII	215—220	3,4	1,4241	0,7556	C_{12}
XIII	226—241	5,2	1,4273	0,7665	C_{13}
XIV	247—260	4,8	1,4323	0,7709	C_{14}
XV	268—280	6,9	1,4362	0,7784	C_{15}
XVI	288—310	6,6	1,4400	0,7856	C_{16}, C_{17}
XVII	316—332	9,6	—	0,8019	C_{18}
Остаток	—	11,0	—	—	—
Исходный конденсат	—	—	1,4179	0,7362	—

[5]), чем у н.гептана, можно полагать, что во фракции VI содержатся примеси именно этого углеводорода. Фракция VIII, т. кип. 110—127°, n_D^{20} 1,3967, d_4^{20} 0,7013, по своим свойствам близка к н.октану (т. кип. 125,67°, n_D^{20} 1,3974, d_4^{20} 0,7025 [5]), хотя они немного занижены. Поскольку и в этом случае лишь 2-метилгептан (т. кип. 117,65°, n_D^{20} 1,3950, d_4^{20} 0,6979 [5]) имеет более низкие константы, чем н.октан, можно допустить его присутствие во фракции VIII. Это подтверждается также наличием на кривой разгонки (фиг. 2) площадки, соответствующей н.октану. Здесь не учитываются более разветвленные углеводороды потому, что их образование в условиях реакции мало вероятно.

При исследовании фракций VIII, VI и смеси фракций III и IV методом спектров комбинационного рассеяния света * были обнаружены только н.парафины, C_8, C_7 и C_6, соответственно характеризовавшиеся частотами (в *см*$^{-1}$): фракция VIII — 813, 860, 878, 895, 1030, 1044, 1062, 1085, 1140, 1304, 1440, 1460; фракция VI — 310, 836, 852, 905, 1080, 1140, 1305, 1440, 1460; смесь фракций III и VI — 826, 893, 901, 1040 и 1140 [1].

Из приведенных данных ясно видно, что в гидроконденсате окиси углерода с бутеном-2 в основном содержатся углеводороды нормального строения и, повидимому, в малых количествах углеводороды с одной ме-

* Спектры сняты Ю. П. Егоровым, за что авторы приносят ему благодарность.

тильной группой у второго атома углеродной цепи. Эти данные показывают, что сам бутен-2 вступает в реакцию гидроконденсации в незначительной степени и продукты реакции главным образом получаются из α-олефина, т. е. из бутена-1, который, несомненно, получается каталитической изомеризацией бутена-2.

В предыдущей работе [3] нами изучалась каталитическая изомеризация бутена-2 в бутен-1 и бутена-1 в бутен-2 в условиях реакции гидроконденсации окиси углерода с олефинами как в присутствии, так и в отсутствие водорода, но всегда в отсутствие окиси углерода. Было показано, что катализатор гидроконденсации активен в реакции смещения двойной связи только в присутствии водорода и бутен-1 в смеси с 10% водорода изомеризуется в бутен-2, давая примерно эквимолекулярную смесь бутена-1 и бутена-2. Однако в опытах с бутеном-2 при пропускании его в смеси с 10 и 26% водорода над катализатором гидроконденсации в тех же условиях в отходящем газе не обнаружено бутена-1, хотя в равновесной смеси его должно было быть ~ 10%. В опытах по изомеризации и с бутеном-1 и с бутеном-2 значительная часть олефина оставалась адсорбированной на поверхности катализатора, а некоторая часть его гидрировалась в бутан (в опытах с бутеном-1 несколько больше, чем с бутеном-2).

Из полученных в настоящей работе данных ясно видно, что и изомеризация бутена-2 в бутен-1 в условиях реакции гидроконденсации происходит, но образующийся бутен-1 (по расчету может образоваться не более 5—6%) остается адсорбированным на поверхности катализатора и, когда наступает возможность вступить в реакцию гидроконденсации с окисью углерода, он превращается в высококипящие продукты, а бутен-2 продолжает изомеризоваться в бутен-1.

Таким образом, продукты гидроконденсации бутена-2 с окисью углерода по сути дела образуются из бутена-1, возникшего из бутена-2 путем смещения двойной связи. Интересно отметить, что весь бутен-1, образованный таким образом, вступает в реакцию гидроконденсации потому, что, как мы видели выше, в отходящем газе содержался только бутен-2.

Образование некоторых полученных продуктов гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 можно схематически выразить следующим образом.

1) Изомеризация бутена-2 в бутен-1 [6]

$$CH_3-CH-CH-CH_3 \quad H \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH-CH_2 \quad H$$

2) Образование пентена:

$$CH_3-CH_2-CH-CH_2\,CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH_2$$

В одной из предыдущих работ [7] при гидроконденсации гексена-1 с окисью углерода было получено 5,5—7% фракции C_5, которые могли образоваться только гидрокрекингом исходного гексена-1 и продуктов его превращения. В настоящей работе в опытах с бутеном-2 также было получено ~ 4% продуктов гидрокрекинга, кипящих ниже бутенов. Повидимому, и олефины C_5 и выше могли частично образоваться также путем гидрокрекинга получающихся в реакции более высокомолекулярных углеводородов.

3) Образование 2-метилпентана, 2-метилгексана и 2-метилгептана, которые, повидимому, получаются в малых количествах, можно представить

следующим образом из бутена-1 [8]

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\ CH_2-CH\quad CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3-CH_2\\ CH_3-C-CH_2\end{matrix} \underset{-H}{\overset{+H}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix}CH_3\\ CH_3-CH_2-C-CH_3\end{matrix} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \begin{matrix}CH_3\\ CH_3-CH-C-CH_3\quad H\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}CH_3\\ CH_3-CH-CH-CH_3\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}CH_3\\ CH_2-CH-CH-CH_3\quad H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\quad CH_2-CH-CH-CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\ CH_2-CH-CH_2-CH-CH_3\end{matrix}$$

При гидрировании изомерных адсорбированных метилпентенов образуется 2-метилпентан. Аналогичными реакциями из метилпентена образуются 2-метилгексан и 2-метилгептан, которые также могут возникнуть при полимеризации или сополимеризации с олефинами — продуктами гидрокрекинга.

4) Образование октена димеризацией [8]:

$$CH_3-CH_2-CH-CH_2\quad H \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_2\quad CH_2\qquad CH_2-CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_3-CH-(CH_2)_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_3-CH-CH-CH_2-CH_3\quad H \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH-CH-CH_3\quad H \text{ и т. д.}$$

5) Образование нонена [8]:

$$CH_3-CH_2-CH-CH_2\quad CH_2\quad CH_2-CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH_2\qquad CH_2-CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{+H}$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_3-CH_2\qquad CH_2-CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH-(CH_2)_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH-CH-CH_2-CH_3\quad H \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_4-CH_2-CH-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_4-CH_2-CH-CH-CH_3\quad H \text{ и т. д.}$$

Образование продуктов гидроконденсации идет гораздо сложнее, чем это представлено на схеме; повидимому, CH_2-радикалы на поверхности активируют водород и способствуют образованию полугидрированного состояния, например типа, $R-CH_2-CH_2$ которое способно вступать легко во взаимодействие с адсорбированными молекулами олефина.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование каталитической гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 при 190° и атмосферном давлении при наличии 4—6% окиси углерода в исходной газовой смеси, состоящей из 70—75% бутена-2 и 21—26% водорода. Выход каждого органического конденсата доходит до 542,3 *мл/м*³, или 55,5 *мл/л·час*.

2. В основном продукты реакции представляют собой углеводороды нормального строения и содержат, повидимому, примесь углеводородов с одной боковой метильной группой у второго атома углеродной цепи.

3. Полученные данные показывают, что при гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 последний в основном изомеризуется в бутен-1, который уже далее вступает в реакцию с H_2 и CO, давая преимущественно углеводороды нормального строения.

4. Эти результаты подтверждают ранее высказанное предположение о том, что подобно бутену-1 и бутен-2 претерпевает изомеризацию путем смещения двойной связи в условиях гидроконденсации в присутствии водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, М. И. Батуев и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 722.
2. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 704.
3. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 467.
4. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлингов, ДАН 71, № 3, 477 (1950).
5. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.—Л., 1953.
6. G. H. Twigg, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. 171 A, 55 (1939); G. H. Twigg, Trans. Faraday Soc. 35, 934 (1939).
7. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов и Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 882.
8. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 98.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА, В. И. ИВАНОВ и А. С. САЛОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 10. ОКИСЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

В литературе широко распространено мнение о том, что двуокись азота на холоду является специфическим окислителем первичных гидроксильных групп в углеводах и не действует на вторичные гидроксилы. Исходя из этого положения, двуокись азота была использована для получения глюкуронидов из глюкозидов [1] с выходами до 75—80% и дикарбоновых кислот из моноз с выходом до 44% [2]. На основании того же положения Кенионом было высказано утверждение, что целлюлоза, окисленная NO_2, является «целлуроновой кислотой», т. е. первичные OH-группы у C_6 глюкозных остатков окислены в ней до карбоксильных групп без каких-либо других окислительных изменений [3].

Правильность такого утверждения была поставлена под сомнение нами, а также Невелем [4] и Набар и Падманабаном [5]. Согласно проведенному нами исследованию [6], в оксицеллюлозах, полученных при окислении NO_2, наряду с окислением первичных гидроксилов, происходит образование кетонных групп за счет окисления вторичных OH-групп. Поэтому представляло интерес уточнить ход окислительных реакций при взаимодействии с NO_2 различных низкомолекулярных гидроксилсодержащих соединений. В качестве таковых были избраны изопропиловый спирт, этиленгликоль, 1,2-пропандиол и метилглюкозид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление гидроксилсодержащих соединений проводилось при температуре не выше 20° двуокисью азота в растворе CCl_4 в безводной среде и с введением 5% воды от веса спирта для выяснения влияния воды на ход реакции. Двуокись азота (перегнанная над P_2O_5 с доокислением в токе O_2, т. кип. 21,2—21,5°) вводилась в реакцию из расчета 50% от количества, необходимого для полного окисления всех первичных OH-групп до COOH и всех вторичных — до кетонных групп. Спирты были высушены и перегнаны перед реакцией. Изопропиловый спирт имел т. кип. 82,1°, содержал 0,1% ацетона; этиленгликоль имел т. кип. 195°, n_D^{20} 1,4319; 1,2-пропандиол имел т. кип. 104° (30 *мм*), n_D^{20} 1,4330; метилглюкозид — т. пл. 166°.

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной холодильником, мешалкой и капельной воронкой. В реакционную колбу с навеской спирта (0,2 — 0,5 *мол*) в 50 *мл* CCl_4 через капельную воронку вносили нужное количество NO_2 в 50 *мл* CCl_4. Наблюдалось разогревание смеси, которую охлаждали так, чтобы температура не поднималась выше 20°. После 1—2 час. размешивания реакционную смесь оставляли стоять 20 час. при комнатной температуре. На поверхности зеленовато-желтого раствора обычно плавали маслянистые капли. После 20—24 час. реакцию

Таблица 1

Сводная таблица опытов окисления

Опыты	Состав реакционной смеси в *молях*	Условия опыта	Водорастворимая фракция		Общий выход из водной фракции и из омыленной фракции в CCl_4 в % от теорет.
			карбонильные соединения в *мг-экв*	Кислоты в *мг-экв*	
1	Изопропиловый спирт 0,52, NO_2 0,26	26°, 25 час.	Ацетон 11,5	Муравьин. к-та 0,3, уксусная к-та следы	Ацетон 4,7
2	Изопропиловый спирт 0,52, NO_2 0,26, H_2O 0,08	26°, 25 час.	Ацетон 29,6	Муравьин. к-та 0,16, уксусная к-та следы	Ацетон 12
3	Этиленгликоль 0,25, NO_2 0,50	14°,24 час.	Гликолевый альдегид следы	Гликолевая к-та есть, щавелевая к-та следы	—
4	Этиленгликоль 0,25, NO_2 0,50, H_2O 0,05	14°,24 час.	Гликолевый альдегид следы	Гликолевая к-та есть, щавелевая к-та 3,1	Щавелевая к-та 1,26
5	1,2-Пропандиол 0,40, NO_2 0,60	20°,24 час.	Оксиацетон 0,01	Пировиноградная к-та есть	Оксиацетон 0,0025
6	1,2-Пропандиол 0,40, NO_2 0,60, H_2O 0,17	20°,24 час.	Оксиацетон 0,04	Пировиноградная к-та есть	Оксиацетон 0,01
7	Метилглюкозид 0,127, NO_2 0,39	20°,24 час.	Оксикетон. производн. 1,24	Метилглюкуронид 10,0	Глюкуронид 8,0 *, кетопроизводное глюкуронида 0,97
8	Метилглюкозид 0,09, NO_2 0,33, H_2O 0,04	20°,24 час.	Оксикетон. производн. 9,6	Метилглюкуронид 6,93	Глюкуронид 7,0, ** кетопроизводное глюкуронида 10,8

* Выделено 2,34 *г* бариевой соли.
** Выделено 1,52 *г* кальциевой соли.

прерывали и избыток окислов удаляли в вакууме на холоду, раствор выливали в воду, разделяли слои жидкости и несколько раз промывали слой CCl_4 водой. Водный слой и раствор в CCl_4 исследовали раздельно.

Исследование водной фракции. После определения общей кислотности из части нейтрализованного водного раствора отогнаны в вакууме летучие альдегиды в раствор бисульфита натрия и затем, после подкисления остатка, летучие кислоты в 0,5 *N* NaOH. В соответствующих отгонах проведено определение альдегидов и летучих кислот — муравьиной, уксусной, азотистой и азотной. Параллельно те же определения проведены с частью раствора, в котором NO_2-ионы были разрушены добавкой мочевины. В остатке от перегонки содержались трудно летучие соединения, которые были идентифицированы получением производных, количественными методами определения и в некоторых случаях — хроматографией на бумаге. Результаты исследования состава продуктов окисления изложены в табл. 1.

Исследование продуктов реакции в четыреххлористом углероде. Тщательно промытые водой и высушенные над Na_2SO_4 растворы продуктов реакции в CCl_4 имели желтоватый цвет и при подщелачивании в них наблюдалось образование ионов NO_2^-. Эти растворы были исследованы на присутствие в них эфиров азотной и азотистой кислот до и после омыления щелочью при комнатной температуре. Для проведения анализа в две мерные колбы на 100 *мл* отмерено по 5 *мл* фракции в CCl_4 и добавлено по 20 *мл* воды.

В одну из колб, кроме того, введен 1 *мл* 40%-ного NaOH для омыления эфиров. Через 24 часа стояния при комнатной температуре растворы доведены до 100 *мл* водой и в них определены содержание азотной кислоты

Таблица 2

Исследование фракций, растворенных в CCl_4

Опыты	Окисленное вещество	Количество *мг-экв* HNO_3: до омыления	Количество *мг-экв* HNO_3: после омыления	Количество *мг-экв* HNO_2: до омыления	Количество *мг-экв* HNO_2: после омыления	Найдено в *мг-экв*: до омыления	Найдено в *мг-экв*: после омыления
						Ацетона	
1	Изопропиловый спирт . . .	16,9	1,9	Следы	Увеличение в несколько раз	10,1	13,2
2	Изопропиловый спирт в присутствии влаги	13,3	2,8	Следы	То же	25	32,7
						Гликолевого альдегида	
3	Этиленгликоль	10,8	12,1	Нет	0,20	Нет	Есть
4	Этиленгликоль в присутствии влаги	3,5	1,9	2,8	8,7	»	»
						Оксиацетона	
5	1,2-Пропандиол	Нет	0,15	Нет	0,23	Нет	Есть
6	1,2-Пропандиол в присутствии влаги	0,5	2,3	0,19	1,9	»	»
7	Метилглюкозид	Нет	Нет	Нет	Нет	*	—
8	Метилглюкозид в присутствии влаги	»	«	»	»	—	—

* При окислении метилглюкозида нитроэфиры содержались в водной фракции. До омыления содержание $NO_2 = 0$, после омыления равнялось 16 *мг-экв*.

по колориметрическому методу с дисульфофеноловой кислотой [7] и азотистой кислоты по колориметрической реакции с α-нафтолом [8]. В некоторых случаях определено также содержание кетонных групп и отдельных кетонов (табл. 2).

Окисление изопропилового спирта. В отгоне из водного слоя продуктов окисления изопропилового спирта ацетон определен количественно по колориметрическому методу с салициловым альдегидом (реакции Фабрини [9]). Реакция специфична для кетонов с группировкой $-CH_2-CO-CH_2-$; уксусный альдегид и спирты ей не мешают.

Найдено 4,7% ацетона от взятого изопропилового спирта при окислении в безводной среде и 12% ацетона в присутствии влаги. Образование ацетона при окислении было подтверждено получением 2,4-динитрофенилгидразона ацетона, выделенного в количестве 70 *мг* с т. пл. 125,5°. Литературные данные: т. пл. 126°.

Найдено %: N 23,41 (по Дюма)
$C_9H_{10}O_4N_4$. Вычислено %: N 23,52

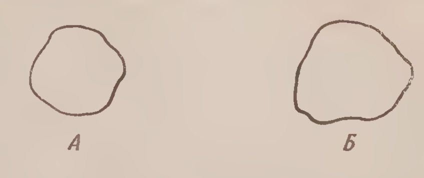
В отгоне летучих кислот качественными реакциями доказаны муравьиная и уксусная кислоты. Количественное определение муравьиной кислоты с $HgCl_2$ дало 0,3 *мг-экв* (0,0006%) при окислении в безводной среде и 0,16 *мг-экв* (0,0003%) при окислении в присутствии воды.

При анализе фракции, растворимой в CCl_4, было установлено, что она дает положительную реакцию на NO_2' с реактивом Гриса, причем окраска усиливается, если предварительно проводить обработку раствора щелочью. Подщелоченный раствор при стоянии подкислялся за счет омыления эфиров азотной или азотистой кислот. Было установлено, что после омыления щелочью содержание азотной кислоты (свободной и эфирно-связанной) снижается и появляется азотистая кислота, которая до омыления обычно присутствовала только в виде следов.

Образование азотистой кислоты могло происходить за счет омыления изопропилнитрита с регенерацией изопропилового спирта и из изопропилнитрата при окислительном омылении его. В последнем случае должен был образоваться ацетон. Колориметрическое определение показало, что в опыте окисления в безводной среде после омыления фракции в CCl_4 образовалось 13,2 *мг-экв*, а в присутствии воды — 32,7 *мг-экв* ацетона. Следовательно, в растворе CCl_4 содержалось заметное количество нитроэфира изопропилового спирта, который при омылении переходил в ацетон с образованием азотистой кислоты:

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ ONO_2}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3COCH_3 + NO_2' + H_2O$$

Окисление этиленгликоля. Водная фракция после окисления этиленгликоля не давала альдегидных реакций и, следовательно, не содержала гликолевого альдегида. После отгонки в вакууме летучих кислот щавелевая кислота осаждена в виде Са-соли в присутствии NH_4Cl и NH_4OH. Осадок промыт разбавленной HCl, а содержание в нем щавелевой кислоты определено титрованием 0,1 *N* $KMnO_4$.



Фиг. 1. Хроматограммы: *А* — опытный раствор; *Б* — гликолевая кислота

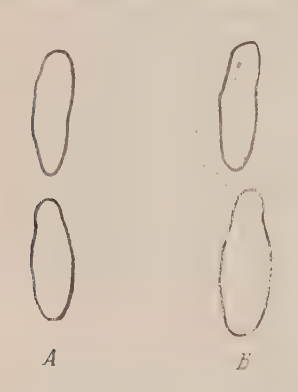
При окислении в безводной среде водная фракция содержала лишь следы щавелевой кислоты; в опыте с добавкой воды найдено 0,140 *мг* щавелевой кислоты или 1,15% от взятого этиленгликоля. Наряду с щавелевой кислотой методом хроматографии на бумаге обнаружена гликолевая кислота (растворитель — бутанол:

муравьиная кислота: вода = 10 : 2 : 8, (проявитель — бромфенол синий) (фиг. 1).

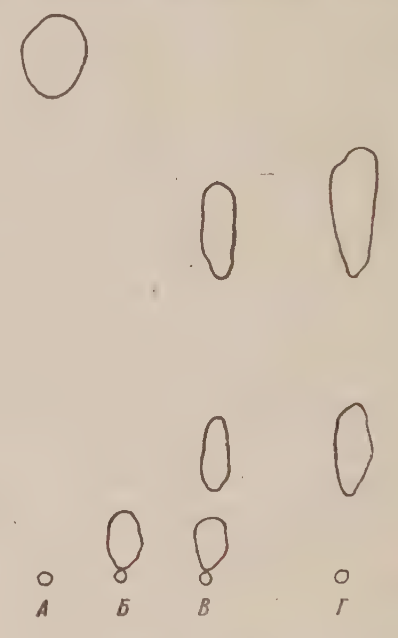
Во фракции, растворимой в CCl_4, после омыления 2%-ной щелочью на холоду образовалась азотистая кислота, и раствор давал положительную реакцию на альдегиды с фуксинсернистой кислотой. В кислой среде омыление не происходило и HNO_2 не образовывалась.

Окисление 1,2-пропандиола. Водная фракция после окисления 1,2-пропандиола реакции с фуксинсернистой кислотой не давала; реакция с фелинговым реактивом была положительной на холоду, так же как реакция Бенедикта на оксикетонную группу. Летучих кислот практически не образовывалось. Из остатка после отгонки летучих соединений с спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина и HCl при нагревании получен озазон с т. пл. 299,5—300° (после перекристаллизации из этилацетата). Для озазона оксиацетона в литературе — т. пл. 300°. Количество выделенного из опыта 5 озазона соответствовало 0,67 *мг* оксиацетона, а из опыта 6 — 2,72 *мг*.

Из маточного раствора от перекристаллизации озазона оксиацетона при помощи раствора соды извлечены гидразоны кетокислот. После подкисления и извлечения раствора этилацетатом выделен небольшой осадок гидразонов. Для открытия в нем фенилгидразона пировиноградной кислоты этот осадок исследован хроматографически наряду с синтетическим препаратом (т. пл. 218°), полученным путем конденсации пировиноградной кислоты с 2,4-динитрофенилгидразином. При разделении на бумаге (растворитель — бутанол, насыщенный 3%-ным NH_4OH) получены две пары пятен, в точности соответствующие друг другу и литературным данным [10], согласно которым этот гидразон при хроматографии на бумаге дает два пятна, так же как свободная пировиноградная кислота (фиг. 2).



Фиг. 2. Хроматограммы: *А* — опытный раствор; *Б* — пировиноградная кислота



Фиг. 3. Хроматограммы: *А* — молочная кислота; *Б* — азотная кислота; *В* — опытный раствор; *Г* — пировиноградная кислота

Непосредственное хроматографическое разделение водной фракции кислот на бумаге показало наличие в продуктах окисления 1,2-пропандиола пировиноградной и азотной кислот; молочная кислота не была обнаружена (фиг. 3). Во фракции, растворимой в CCl_4 после омыления 2%-ной NaOH на холоду, образовалось заметное количество HNO_2. Колориметрическая реакция на оксиацетон с салициловым альдегидом

до омыления была отрицательной, а после омыления — положительной, что указывает на образование оксиацетона при омылении.

Окисление α-метилглюкозида. При окислении взято 2,5 *моля* NO_2 на на 1 *моль* глюкозида. По мере окисления взвесь метилглюкозида в CCl_4 начинает изменяться и постепенно переходит в зеленоватый липкий сироп. После 24 час. стояния, отгонки окислов в вакууме на холоду и обработки водой получены водная фракция, содержащая основную массу продуктов реакции, и слой CCl_4, в котором не содержалось заметного количества окисленных соединений.

В водном слое не было альдегидов и летучих органических кислот. Общая кислотность водного слоя за вычетом содержания азотной и азотистой кислот была высока и указывала на то, что значительная часть глюкозида подвергалась окислению. Водная фракция давала интенсивную реакцию с раствором Бенедикта на α-оксикетонные группы [11], количество которых было найдено равным 1,24 *мг-экв* (0,97% от вычисленного для окисления одной OH-группы в *молях*) в опыте в безводной среде и 9,6 *мг-экв* (10,8%) в присутствии воды. При стоянии в щелочной среде водная фракция подкислялась. Это подкисление составляло 12% кислотности исходного раствора. Одновременно с подкислением происходило нарастание содержания NO_2'-ионов.

Метилглюкуронид был выделен в опыте 7 в виде Ba-соли (1,74 *г* из половинного объема продуктов реакции) и из опыта 8 в виде Ca-соли (1,52 *г*). Соли не были очищены от примеси неорганических солей, а непосредственно использованы для получения из них озазонов для доказательства присутствия в них кетопроизводных. Согласно анализам Ba-соли, содержание в ней оксикетонных групп соответствовало примеси 2,7% кетопроизводного метилглюкуронида к основной массе метилглюкуронида.

При действии на Ba- и Ca-соли водного раствора 2,4-динитрофенилгидразина и 2 *N* HCl при 5—7° были получены озазоны с высокой температурой плавления (выше 340°), дававшие сине-фиолетовую окраску с щелочами и растворимые в этилацетате.

Найдено %: N 19,74 (озазон из Ba-соли)
Найдено %: N 19,57; 19,93 (озазон из Ca-соли)
$C_{18}H_{16}O_{13}N_8$. Вычислено %: N 19,86

Соответствующий озазон глюкуроновой кислоты, который мог бы образоваться в случае отщепления глюкозидного метоксила, содержит 20,30% N, т. е. значительно больше, чем найдено.

Более полный анализ полученных озазонов не мог быть произведен из-за малого их количества. Все же эти факты придают значительную долю вероятности предположению, что в составе уронида находилась примесь кетоглюкуронида, образовавшегося за счет окисления вторичных OH-групп метилглюкозида.

Обсуждение результатов опыта

Окисление спиртов двуокисью азота в принятых условиях опыта — на холоду, при половинном от вычисленного для полного окисления количества окислов и за сравнительно небольшие сроки (24 часа) — не приводит к глубокому распаду. Благодаря этому образующиеся продукты реакции дают возможность установить первичное направление происходящих окислительных процессов.

Получение значительных количеств ацетона (до 12%) из изопропилового спирта и оксиацетона из 1,2-пропандиола, а также образование оксикетонных групп при окислении метилглюкозида доказывает, что вторичная гидроксильная группа подвергается окислению двуокисью азота в данных условиях. Более того, окисление не останавливается на этой стадии, а в некоторой степени продолжается дальше, приводя к расщеплению С — С-связи, о чем говорит наличие небольших количеств муравьиной и уксусной кислот в продуктах реакции.

При окислении этиленгликоля наблюдаются последовательные стадии окисления обоих гидроксилов с образованием гликолевой и щавелевой кислот. При окислении 1,2-пропандиола количество возможных продуктов окисления возрастает

$$CH_3CHOHCH_2OH \nearrow CH_3CHOHC{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \rightarrow CH_3CHOHCOOH \searrow CH_3COCOOH$$

$$CH_3CHOHCH_2OH \rightarrow CH_3COCH_2OH \rightarrow CH_3COC{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \rightarrow CH_3COCOOH$$

$$CH_3CHOHCH_2OH \searrow CH_3COC{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \nearrow CH_3COCOOH$$

Из продуктов реакции был выделен озазон, по анализу соответствовавший следующему составу.

$$CH_3-\underset{\underset{NH-C_6H_3(NO_2)_2}{|}}{\overset{}{C}}{=}N\;\text{—}\;CH{=}N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$$

(CH₃ — C —— CH; C=N—NH—$C_6H_3(NO_2)_2$; CH=N—NH—$C_6H_3(NO_2)_2$)

Такой озазон мог образоваться из каждого из трех приведенных на схеме карбонильных соединений. Однако отсутствие в растворе реакции на альдегидную группу при сильно выраженной реакции на α-оксикетонную группу решает вопрос в пользу оксиацетона в качестве одного из первичных продуктов окисления 1,2-пропандиола двуокисью азота. Прямое колориметрическое определение оксиацетона в продуктах реакции дало содержание его, соответствующее 0,002—0,01% от возможного теоретически для окисления одной ОН-группы в молекуле. При наличии в 1,2-пропандиоле гликольной группировки с одним первичным и одним вторичным гидроксилом интересно было выяснить, какой из них будет окисляться в первую очередь. Можно было ожидать образования молочной кислоты в качестве первичного продукта окисления и пировиноградной в качестве второй степени реакции. Однако наличие оксиацетона и пировиноградной кислоты и отсутствие определимых количеств молочной кислоты в продуктах реакции указывает на другой путь окислительных процессов. Первичной стадией в этом случае является окисление вторичного гидроксила. Иная картина наблюдается при окислении метилглюкозида: здесь главное направление реакции в безводной среде состоит в окислении первичного гидроксила у конечного углеродного атома

(на 8%). Окисление вторичного гидроксила происходит в небольшой степени, всего на 1%, как было установлено в наших опытах, и только в присутствии воды, когда начинается глубокий распад, образуется значительно больше оксикетонных групп (до 10—11%).

В этой разной последовательности в окислении сказывается влияние строения молекул: при наличии метильной группы по соседству с гидроксилом легче окисляется вторичная ОН-группа; в углеводах, где все углероды несут ОН-группы, в первую очередь окисляется первичный гидроксил:

$$\begin{array}{ccccc} HO & & \boxed{OH} & & \\ | & & | & & \\ -C & - & C & - & CH_3 \\ | & & | & & \\ H & & H & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} HO & & OH & & \boxed{OH} \\ | & & | & & | \\ -C & - & C & - & CH \\ | & & | & & | \\ H & & H & & H \end{array}$$

Поэтому из 1,2-пропандиола образуется в основном оксиацетон, а из метилглюкозида — метилглюкуронид.

Как было установлено, во фракции продуктов окисления в CCl_4, а в случае метилглюкозида — в водной фракции содержались производные, отщеплявшие в щелочной среде на холоду азотистую кислоту. Это могли быть азотистокислые или азотнокислые эфиры окисляемых спиртов. Так как одновременно с омылением наблюдалось появление кетонов или альдегидов (ацетона в опытах с изопропиловым спиртом, оксиацетона из 1,2-пропандиола и альдегида из этиленгликоля), то вероятно, что имело место окислительное омыление азотнокислых эфиров по схеме:

$$R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{ONO_2}{C}}\diagdown R \xrightarrow{NaOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 + NaNO_2 + H_2O$$

$$R-\overset{ONO_2}{C}(H)-H \xrightarrow{NaOH} R-C\overset{\nearrow O}{\searrow H} + NaNO_2 + H_2O$$

Таким образом, выдвинутый Кенионом [12] механизм окисления с промежуточным образованием нитроэфиров при окислении целлюлозы, вероятно, можно распространить и на окисление двуокисью азота низкомолекулярных гидроксилсодержащих соединений. Общий характер этой реакции следует также из исследований Титова [13], показавшего, что при нитровании углеводородов, наряду с нитропроизводными, образуются нитраты и нитриты соответствующих спиртов, которые в дальнейшем подвергаются окислению. Влияние воды в наших опытах сказалось очень резко; всюду в присутствии влаги окисление шло более интенсивно, и выход продуктов окисления был выше, чем в сухом безводном растворителе. Это можно также толковать в свете предложенного механизма окисления, согласно которому первичной стадией реакции является образование нитроэфира за счет азотной кислоты, образовавшейся из NO_2 и следов влаги.

ВЫВОДЫ

1. Главным продуктом окисления изопропилового спирта двуокисью азота при комнатной температуре является ацетон. В разных опытах найдено от 2 до 12% ацетона по отношению к взятому спирту.

2. Окисление этиленгликоля NO_2 протекает так, что трудно зафиксировать промежуточные продукты окисления. Процесс быстро доходит до

образования щавелевой кислоты. Идентифицированы щавелевая и гликолевая кислоты.

3. При окислении 1,2-пропандиола были идентифицированы оксиацетон и пировиноградная кислота. Молочная кислота не была найдена. Это указывает, что в первую очередь происходит окисление вторичных гидроксилов.

4. Окисление α-метилглюкозида NO_2, проведенное в тех же условиях, показало, что, наряду с первичными, идет окисление и вторичных спиртовых групп. В полученных в результате окисления Ва- и Са-солях метилглюкуронида имелась примесь другого соединения, содержавшего оксикетонную группу. Получен фенилозазон этого соединения, соответствующий по анализу озазону метилкетоглюкуронида.

5. Установлено, что процесс окисления низкомолекулярных спиртов и метилглюкозида NO_2 идет через стадию образования нитроэфиров, которые подвергаются окислительному омылению с выделением HNO_2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Maurer, G. Drefahl, Ber. 75, B. 1489 (1942); 80, 94 (1947); E. Peterman, пат. С. A. 1161 F. (1951).
2. E. Degering, J. Am. Chem. Soc. 73, 848 (1951).
3. E. Jackel, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 64, 121 (1942).
4. T. Nevell, J. Text. Inst. 42, № 3, 91 (1951).
5. G. M. Nabar, C. V. Padmanabhan, Proc. Ind. Acad. 32, sect. A, № 1, 212 (1950).
6. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 358.
7. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, 1951, стр. 373.
8. W. H. Templeton, B. R. Carpenter, Analyst 78, 685 (1953).
9. И. М. Коренман, ЖПХ 6, № 5 (1933).
10. J. Kastio, K. Slavik, Coll. Czechoslowak. Chem. Comm. 15, 17 (1950).
11. Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 791.
12. P. Megee, W. Fowler, E. Taylor, C. Unruh, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 355 (1947).
13. А. И. Титов, ЖОХ 18, 535 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

В. М. РОДИОНОВ, В. К. ЗВОРЫКИНА и Н. Е. КОЖЕВНИКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИИ ГОФМАНА

СООБЩЕНИЕ 4. ДЕЙСТВИЕ ГИПОБРОМИТА НА АМИДЫ ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ γ-ЭТИЛ-β-АМИНОКАПРИЛОВЫХ КИСЛОТ

В предыдущих работах при проведении реакции Гофмана с амидами β-ациламинокислот на примерах β-аминопеларгоновой кислоты [1], β-фенил-β-аланина [2] и β-пиперонил-β-аланина [3] было показано различное поведение β-аминокислот, содержащих ароматический и алифатический радикал. Хотя на первом этапе реакции как в том, так и в другом случае образуются одни и те же продукты внутримолекулярной перегруппировки изоцианового эфира, соответствующие 5-алкил-(или арил)-1-ацилглиоксалидоны, однако следующая стадия — гидролиз ацильной группы и образование 5-алкил-(или арил)глиоксалидона — идет значительно быстрее в случае аминокислот с ароматическим радикалом. Дальнейшие превращения глиоксалидонов, приводящие в конечном итоге к карбоновым кислотам, проходят у β-аминокислот, содержащих алифатические радикалы, через стадию образования алкилгидантоинов, α-уреидо- и α-аминокислот, в то время как у β-аминокислот, имеющих ароматические радикалы, промежуточными продуктами реакции являются ароилмочевины и 5-арил-1,3,4-оксадиазалоны-2.

$$RCH(NHCOR')CH_2CONH_2 \xrightarrow[KOH]{KOBr} \left[RCH(NHCOR')CH_2N{=}C{=}O\right] \longrightarrow \begin{matrix} RCH - NCOR' \\ | \qquad\quad > CO \\ CH_2 - NH \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[KOH]{-R'COOH} \begin{matrix} RCH - NH \\ | \qquad\quad > CO \\ CH_2 - NH \end{matrix} \xrightarrow{KOBr} \begin{matrix} RCH - NH \\ | \qquad\quad > CO \\ CO - NH \end{matrix} \longrightarrow \left[RCH(NHCONH_2)COOH\right] \xrightarrow{KOBr} RCOOH$$

$$\begin{matrix} RCH - NH \\ | \qquad\quad > CO \\ CH_2 - NH \end{matrix} \xrightarrow{KOBr} \left[\begin{matrix} RCHNH_2 \\ | \\ CN \end{matrix}\right] \xrightarrow{KOH} RCHO + NH_3 + HCN$$

$R = C_4H_9CH(C_2H_5)-$

$R' = OCH_3,\ OC_2H_5,\ C_6H_5$

С целью подтверждения ранее сделанных наблюдений мы провели реакцию Гофмана с амидами бензоильных и карбалкоксильных производных синтезированных нами двух диастереоизомеров γ-этил-β-аминокаприловых кислот, условно обозначенных A_1 и A_2 [4]. С бензоильным производным процесс в основном останавливался на стадии глиоксалидона. В качестве побочных продуктов реакции с обоими изомерами были выделены высокоплавкие нейтральные вещества, по анализу соответствующие алкиларилмочевинам. Такое направление реакции изоцианата обычно наблюдается в случае трудно растворимых амидов и было отмечено нами и в предыдущей работе [5]. При проведении реакции Гофмана с амидами карбалкоксипроизводных изомеров A_1 и A_2 были получены: 5 (1′-этилпентил)-1-карбалкоксиглиоксалидон, 5-(1′-этилпентил)глиоксалидон, 5-(1′-этилпентил)гидантоин и α-этилкапроновая кислота. Кроме того, при гидролизе масла, оставшегося после выделения указанных соединений, были обнаружены α-этилгексаналь, аммиак и HCN. Отсюда можно сделать вывод,

что с изученными нами новыми представителями процесс протекает так же, как и в случае других алифатических β-аминокислот по ранее предложенной нами общей схеме [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция Гофмана с амидом γ-этил-β-(N-бензоиламино)каприловой кислоты (изомера A_2)

К раствору гипобромита, полученному из 1,75 г брома, 6,45 г КОН и 45 мл воды при —7—10° *, постепенно добавлено 4 г амида. После растворения осадка перемешивание продолжено еще 1 час, затем раствор нагрет до 65° и быстро охлажден. Раствор и выпавший осадок были обработаны эфиром.

Выделение бензойной кислоты. При подкислении щелочного раствора получено 0,35 г C_6H_5COOH с т. пл. 122°.

Выделение вещества с т. пл. 219°. Не растворившийся в эфире осадок прокипячен с водой и перекристаллизован из спирта. Получено 0,4 г с т. пл. 219° (бесцветные мелкие призмы).

Найдено %: С 71,02; 70,93; Н 8,74; 8,67; N 9,30; 9,45
$C_{34}H_{50}O_4N_4$. Вычислено %: С 70,59; Н 8,65; N 9,67

Выделение 5-(1′-этилпентил)-N-бензоилглиоксалидона A_2. Эфирный раствор несколько раз извлечен 12%-ной HCl, промыт водой, раствором NaOH и снова водой и высушен Na_2SO_4. При частичной отгонке эфира получено 1,2 г вещества с т. пл. 153°.

Найдено %: С 70,98; 70,79; Н 8,59; 8,36; N 9,70; 9,59
$C_{17}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: С 70,83; Н 48,33; N 9,72

При дальнейшей отгонке эфира может быть выделено еще ~0,5 г глиоксалидона A_2. После полного удаления эфира осталось масло, при обработке которого смесью серного и петролейного эфиров получено 0,04 г вещества с т. пл. 148°, не являющегося выделенным выше глиоксалидоном A_2.

Найдено %: N 11,48; 11,51

Полученное вещество более подробно изучено не было.

Выделение 5-(1′-этилпентил)глиоксалидона A_2. Из солянокислого реакционного раствора при охлаждении и осторожном добавлении твердого КОН получено 0,29 г вещества с т. пл. 140—141°. (иглы из смеси серного и петролейного эфира)

Найдено %: С 65,31; Н 10,50; N 15,47; 15,39
$C_{10}H_{20}ON_2$. Вычислено %: С 65,21; Н 10,86; N 15,21

Омыление 5-(1′-этилпентил)-1-бензоилглиоксалидона A_2. При нагревании 0,3 г бензоилглиоксалидона A_2 с 20%-ным раствором NaOH 4 часа на водяной бане пулчено 0,06 г бензойной кислоты с т. пл. 121°, 0,07 г описанного выше 5-(1′-этилпентил)глиоксалидона с т. пл. 139—140° и 0,01 г уже описанного выше вещества с т. пл. 148°.

Реакция Гофмана с амидом γ-этил-β-(N-бензоиламино)каприловой кислоты изомера A_1

При проведении реакции с 6,81 г амида в условиях, аналогичных описанным для изомера A_2, из щелочного раствора при его подкислении получено 0,21 г бензойной кислоты. Из не растворившегося в эфире осадка получено 0,43 г вещества с т. пл. 204°.

* Экспериментальные исследования, касающиеся проведения реакции Гофмана с амидом γ-этил-β-(N-бензоиламидо)-каприловой кислоты A_1, выполнены Н. Е. Кожевниковой; все остальные экспериментальные исследования проведены В. К. Зворыкиной.

Найдено %: C 71,83; 72,01; H 8,85; 9,06; N 9,76; 9,69

Из эфирного раствора выделено 2,55 г 5-(1′-этилпентил)-1-бензоилглиоксалидона A_1 с т. пл. 141—142° (иглы из эфира). Смесь с изомером A_2 плавится при 114—116°.

Найдено %. C 70,64; 70,52; H 8,38; 8,52; N 9,85; 9,92

Из солянокислого раствора получено 0,25 г 5-(1′-этилпентил)глиоксалидона A_1 с т. пл. 141—142° (бесцветные иглы из эфира). Смесь с глиоксалидоном A_2 плавится при 117—123°.

Найдено %: C 65,15; 65,29; H 10,92; 10,99; N 15,51; 15,34

При омылении 5-(1′-этилпентил)-1-бензоилглиоксалидона A_1 получена бензойная кислота и 5-(1′-этилпентил)-глиоксалидон A_1 с т. пл. 139—140°.

Реакция Гофмана с амидом γ-этил-β-(N-карбометоксиамино)каприловой кислоты изомера A_1

20 г амида добавлено небольшими порциями при перемешивании к охлажденному до —8° раствору гипобромита, полученному из 40 г KOH, 280 мл воды и 10,3 мл брома. После растворения осадка (~3 час.) перемешивание продолжено еще 1 час при комнатной температуре, после чего колба была перенесена в нагретую водяную баню; температура доведена до 65° (при 55° происходит самопроизвольный скачок температуры) и затем колба быстро погружена в охладительную смесь. Щелочной раствор и выпавшее масло проэкстрагировано эфиром, и эфирный раствор извлечен несколько раз 12%-ной HCl.

Выделение 5-(1′-этилпентил)гидантоина A_1 и α-этилкапроновой кислоты. При подкислении щелочного раствора выделилось масло, которое было извлечено эфиром; эфирный раствор промыт водой и высушен Na_2SO_4. После отгонки эфира осталось 1,3 г частично закристаллизовавшегося масла; при его обработке 10 мл гептана выпали кристаллы, которые были дважды переосаждены из щелочного раствора кислотой и перекристаллизованы из воды. Получено 0,09 г гидантоина A_1 с т. пл. 140—141°.

Найдено %: C 60,66; 60,22; H 9,20; 9,03; N 14,36; 14,25
$C_{10}H_{18}O_2N_2$. Вычислено %: C 60,60; H 9,09; N 14,14

После отгонки гептана осталось 0,8 г жидкой α-этилкапроновой кислоты, которая была охарактеризована в виде амида с т. пл. 104—105°.

Выделение 5-(1′-этилпентил)глиоксалидона A_1 Полученный ранее солянокислый раствор был подщелочен при охлаждении твердым KOH. Выделено 0,75 г глиоксалидона с т. пл. 141—142° (иглы из эфира), идентичного уже описанному выше.

Выделение 5-(1′-этилпентил)-1-карбометоксиглиоксалидона A_1. После отгонки эфира получено 9 г масла, которое закристаллизовалось при внесении затравки 5-(1-этилпентил)глиоксалидона. При добавлении небольшого количества эфира выпало 1,2 г глиоксалидона A_1. Из фильтрата при добавлении гептана выпало еще 0,2 г того же вещества, а через несколько часов из прозрачного фильтрата выделилось 1,19 г 5-(1′-этилпентил)-1-карбометоксиглиоксалидона A_1 с т. пл. 84,5—85° (из смеси серного и петролейного эфиров). После омыления этого соединения кипячением с 20%-ным раствором NaOH был выделен 5-(1′-этилпентил)глиоксалидон A_1.

Найдено %: C 59,63; 59,47; H 9,37; 9,45; N 11,79; 11,69
$C_{12}H_{22}O_3N_2$. Вычислено %: C 59,50; H 9,09; N 11,57

Масло, оставшееся после отделения глиоксалидонов, было омылено нагреванием с 7,5%-ным раствором NaOH. Установлено образование HCN, NH_3 и α-этилгексаналя, идентифицированного в виде динитрофенилгидразона.

Реакция Гофмана с амидом γ-этил-β(N-карбэтоксиамино)каприловой кислоты изомера A_2

В реакцию взято 11 г амида. Условия опыта и выделения продуктов были аналогичны, описанным для изомера A_1.

Выделение 5-(1′-этилпентил)гидантоина A_2 и α-этилкапроновой кислоты. При подкислении щелочного раствора выпало масло, из которого при добавлении петролейного эфира получено 0,072 г гидантоина A_2 с т. пл. 172° (очищен, как изомер A_1).

Найдено %: C 60,49; 60,30; H 9,37; 9,13; N 13,90; 14,11
$C_{10}H_{18}O_2N_2$. Вычислено %: C 60,60; H 9,09; N 14,14

После отгонки петролейного эфира осталось масло. Перегонкой с паром от него отделено 0,17 г α-этилкапроновой кислоты, идентифицированной в виде амида.

Выделение 5-(1′-этилпентил)глиоксалидона A_2. Из солянокислого экстракта получено 1,33 г уже описанного выше глиоксалидона A_2 с т. пл 140—141°.

Выделение 5-(1′-этилпентил)-1-карбоэтоксиглиоксалидона A_2. Из частично отогнанного эфирного раствора получено 1,15 г 5-(1′-этилпентил)-1-карбэтоксиглиоксалидона A_2 с т. пл. 88° (бесцветные пластинки из эфира); после его щелочного омыления выделен 5-(1′-этилпентил)глиоксалидон A_2 с т. пл. 140°.

После полного удаления эфира получено 6 г некристаллизующегося масла. Половина его была омылена с 7%-ным раствором NaOH, причем установлено образование HCN, NH_3 и α-этилгексаналя, кроме того, выделено 2,3 г 5-(1′-этилпентил)глиоксалидона A_2 с т. пл. 139—140°.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие гипобромита на амиды N-бензоильного и N-карбалкоксипроизводных диастереоизомерных γ-этил-β-аминокаприловых кислот A_1 и A_2.

2. Из амидов N-бензоильных производных выделены стереоизомерные 5-(1′-этилпентил)-1-глиоксалидоны, 5-(1′-этилпентил)-1-бензоилглиоксалидоны и бензойная кислота.

3. Из амидов карбалкоксипроизводных получены стереоизомерные 5-(1′-этилпентил)-1-карбалкоксиглиоксалидоны, 5-(1′-этилпентил)глиоксалидоны, 5-(1'-этилпентилгидантоины) и α-этилкапроновая кислота, а при гидролизе продуктов реакции, оставшихся в виде масла, после отделения всех перечисленных соединений установлено образование HCN, NH_3 и α-этилгексаналя.

4. Полученные данные подтверждают правильность предположенной ранее нами схемы реакции Гофмана с амидами ацилированных β-аминокислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 608.
2. В. М. Родников, В. В. Киселева, Изв. АН СССР, 1951 57.
3. В. М. Родников, В. В. Киселева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 513.
4. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, ЖОХ, 26 (88), 793 (1956).
5. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Н. Е. Кожевникова, ЖОХ 23 (35), 1795 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. С. КОНДАКОВА

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ 2,5-ДИМЕТИЛТИОФЕНА

Хлорметилирование относится к числу реакций, легко подверженных влиянию различных факторов. Изменение температуры, конденсирующего средства, замена формалина параформальдегидом и т. п. влекут за собой не только уменьшение или увеличение выхода продукта, но часто и изменение его природы. Локк в своем обстоятельном исследовании [1] хлорметилирования бензола показал, в частности, зависимость выхода хлористого бензила от содержания в реакционной смеси хлористого цинка и от длительности процесса: количество хлористого бензила, достигающее за известный промежуток времени максимального выхода (70%), при значительном увеличении продолжительности опыта практически падает до нуля, причем одновременно резко возрастает количество дифенилметана. Особая «чувствительность» рассматриваемой реакции, возможно, является причиной несовпадения данных по хлорметилированию у различных исследователей. В качестве примера можно указать, что Локку не удалось подтвердить результаты Чункура и Эйхлера по синтезу хлористого бензила методом хлорметилирования. С подобным положением вещей пришлось столкнуться и нам при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена по Быу-Хой и Нгуэн-Хоан [2] действием формалина и хлористого водорода в соляной кислоте при охлаждении. Согласно данным этих исследователей, в таких условиях образуется немного 2,5-диметил-3-тенилхлорида, а основную массу продукта составляет бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метан (III) с т. пл. 72°. В наших опытах получились примерно равные количества указанного монохлорметильного производного (I) и 3,4-бис-(хлорметил) 2,5-диметилтиофена (II), но замещенного дитиенилметана (III) с т. пл. 72° нам выделить не удалось

(I): CH_3, CH_2Cl, CH_3, S — (II): $ClCH_2$, CH_2Cl, CH_3, CH_3, S — (III): CH_2, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, S, S — (IV): CH_2OH, CH_3, CH_3, S

Указанные два соединения (I) и (II), но в несколько ином соотношении, образуются при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена хлорметиловым эфиром в ледяной уксусной кислоте. Чтобы подтвердить строение соединения, которое рассматривалось нами как 2,5-диметил-3-тенилхлорид, оно через стадию ацетоксиметильного производного было превращено в соответствующий спирт, который, судя по составу и свойствам образуемого им уретана, идентичен с 2,5-диметил-3-тениловым спиртом (IV), полученным Броуном и Бланшетом [3] путем восстановления 2,5-диметил-3-тиофенальдегида. Соединение (II), продукт двукратного хлорметилирования 2,5-диметилтиофена, получается, примерно с 65%-ным выходом при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена при помощи параформаль-

дегида и HCl при 50°, т. е. в условиях, почти совпадающих с описанными Гертнером и Тонкином [4]. Следует отметить, что и в этом случае нам не удалось обнаружить вещества, по составу отвечающего тетраметилдитиенилметану строения (III). В незначительном количестве нами был выделен содержащий хлор продукт с т. пл. 173°, который по свойствам оказался идентичным с веществом, полученным при хлорметилировании выделенного нами соединения с т. пл. 48,5° (см. ниже), по составу отвечающему упомянутому соединению (III).

Бис-(хлорметил)2,5-диметилтиофен (II) получался нами упомянутым способом многократно, и во всех опытах он после перекристаллизации плавился при 67—68,5°, возгонка не изменила его температуры плавления. Между тем в цитируемой работе Гертнера и Тонкина для 3,4-бис-(хлорметил)2,5-диметилтиофена указана т. пл. 73,4°. Это расхождение могло быть вызвано наличием постоянной примеси, обусловленной, в частности, тем, что исходный диметилтиофен готовился нами не из ацетонилацетона, а по методу Кинга и Норда [5] формилированием 2-метилтиофена и последующим восстановлением. 2-Метилтиофен, в свою очередь, получался тем же путем из тиофена. Нельзя было быть уверенным, что при таком способе образуется индивидуальное соединение, а не смесь 2,5- и 2,3-диметилтиофена. Чтобы проверить эту сторону вопроса, мы получили действием ацетилхлорида на синтезированный диметилтиофен соответствующий кетон и, с другой стороны, по методу Штейнкопфа с сотрудниками [6] — динитропроизводное. Температура плавления последнего и оксима упомянутого кетона совпадали с литературными данными для 3,4-динитро-2,5-диметилтиофена и соответственно для оксима 2,5-диметил-3-ацетотиенона. Таким образом было установлено, что примененный нами диметилтиофен, по крайней мере в основной своей массе, являлся 2,5-тиоксеном.

Для того чтобы убедиться, что полученный нами бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен с т. пл. 68° представляет собой действительно четырехзамещенный тиофен со свойствами бифункционального соединения, мы исследовали некоторые его превращения. Соединение это было восстановлено хлористым оловом [7]; полученное вещество состава $C_8H_{12}S$ не ацетилировалось при действии хлористого ацетила в присутствии $SnCl_4$ и по своим физическим свойствам не отличалось от тетраметилтиофена, описанного Гертнером и Тонкином [4]. При взаимодействии вещества с т. пл. 68° с бензолом в присутствии $AlCl_3$ образуется соединение, по составу отвечающее 2,5-диметил-3,4-дибензилтиофену (V)

$C_6H_5CH_2$—, —$CH_2C_6H_5$, CH_3—, —CH_3, S

(V)

которое получалось нами также путем конденсации 2,5-диметилтиофена с бензиловым спиртом в присутствии серной кислоты [8]. Эти факты согласуются с тем представлением, что вещество с т. пл. 68° действительно является бифункциональным производным.

Выше было отмечено, что в опытах хлорметилирования 2,5-диметилтиофена на холоду и при 50° нам не удалось выделить соединение, которое по составу отвечало бы бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метану (III). Следует здесь отметить, что Каниан, изучавший хлорметилирование 2,5-диэтилтиофена [9] и 2-этилтиофена [10] хлорметиловым эфиром, указывает, что первое из этих соединений образует лишь немного, а второе — значительное количество соответствующего замещенного дитиенилметана. Наши опыты хлорметилирования 2,5-диэтилтиофена при 30° при помощи формалина, соляной кислоты и газообразного HCl показали, что и в этом случае получается лишь бис-(хлорметил)производное и, кроме

того, если вести опыт при охлаждении, то и моно-(хлорметил)производное. Наконец, следует еще указать, что при хлорметилировании 2,5-ди-трет.бутилтиофена в уксусной кислоте* также не наблюдается образования соответствующего замещенного ди-(3-тиенил)метана и удается выделить только бис-(хлорметил)производное.

Иная картина наблюдается при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена в присутствии хлористого цинка. В этом случае образуются два кристаллических вещества, из которых одно по составу соответствует формуле (III), а второе—3,4-бис-(2′,5′-диметил-3-тенил)2,5-диметилтиофену (VI)

Однако по температуре плавления (48,5°) первое из этих соединений отличается от соединения, описанного Быу-Хой и Нгуэн-Хоан, как бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метан, который, по данным этих исследователей, плавится при 72°. Это обстоятельство побудило нас изыскать для сравнения свойств соединения (III) и сопроводжающего его соединения (VI) другие пути их получения. Приведенная схема иллюстрирует полученные при этом результаты

где ДМТ — 2,5-диметилтиофен.

Из этой схемы и данных экспериментальной части видно, что все выбранные нами способы образования замещенных дитиенилметанов (III) и (VI) приводят к идентичным соединениям. Так как строение одного из исходных соединений, именно 2,5-диметил-3-тенилового спирта, установлено независимым путем (см. выше), то строение (III) для продукта с т. пл. 48,5° можно было считать установленным.

Поскольку, однако, попрежнему оставались скрытыми причины несовпадения температур плавления нашего и ранее описанного бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метана, мы решили получить его еще одним путем — по схеме:

Первые три стадии этого процесса описали Быу-Хой и Нгуэн Хоан (II) и только восстановление кетона (IX) было впервые осуществлено нами. При

* Хлорметилирование 2,5-ди-трет. бутилтиофена было изучено в нашей лаборатории М. Л. Кирмаловой.

этом вновь получилось соединение с т. пл. 48,5°, но вместе с тем обнаружились новые расхождения между наблюдаемыми нами и приведенными в упомянутой работе константами, относящимися к хлорангидриду (VIII) и к кетону (IX). В данный момент причины этого, как и ранее упомянутых выше расхождений, остаются для нас неясными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Хлорметилирование 2,5-диметилтиофена при помощи формалина и хлористого водорода. В смесь 10 *г* 2,5-диметилтиофена, 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и 14 *мл* формалина (37%) при охлаждении колбы в бане со льдом пропускался сильный ток хлористого водорода в течение часа. При этом наблюдалось, что температура смеси постепенно поднималась и достигала 16°. Спустя час реакционная смесь вылита в ледяную воду и проэкстрагирована несколько раз бензолом. Бензольный экстракт промыт водой, просушен над $MgSO_4$. Бензол отогнан. Остаток перегнан в вакууме. Выделены следующие фракции при 13 *мм*:

Фр. I, т. кип. 98—135°; 6,7 *г*; бесцветная жидкость, темнеющая при хранении
Фр. II т. кип. 135—145°; 5,4 *г*; твердое вещество
Фр. III, т. кип. 145—205°; 0,4 *г*; твердое вещество
Остаток в колбе 1,5 *г*

После повторной разгонки фракции I получено 5,13 *г* вещества с т. кип. 96—115° (13 *мм*) (главная масса его перегонялась при 98—102°). Это бесцветная жидкость со свойствами лакриматора; данные анализа соответствуют вычислениям для моно-(хлорметил)производного. Литературные данные [3]: температура кипения 2,5-диметил-3-тенилхлорида 105—107° (20 *мм*)

Найдено %: С 52,65; 52,74; Н 5,54; 5,47
C_7H_9ClS. Вычислено %: С 52,33; Н 5,61

Твердый продукт (фракция II) с т. кип. 135—145° (13 *мм*) перекристаллизован из гептана. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 67—68°, не изменяющиеся при хранении; они расплавились без депрессии при плавлении в смешанной пробе с веществом, полученным при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена при помощи параформальдегида в HCl при 50° (см. ниже).

Из фракции III с т. кип. 145—205 и остатка в колбе путем кристаллизации из гептана выделено вещество с т. пл. 144 -157°. Тот же продукт, но с более резкой температурой плавления, был выделен в другом опыте, проведенном в вышеописанных условиях с той лишь разницей, что формалина было взято в реакцию вдвое больше. Это вещество, перекристаллизованное повторно из ацетона и гептана, расплавилось при 172—173° и не дало депрессии при плавлении с продуктом хлорметилирования бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метана с т. пл. 48,5°

Найдено %: С 54,30; 54,14; Н 5,44; 5,46
$C_{15}H_{18}Cl_2S_2$. Вычислено %: С 54,05; Н 5,40

2. 2,5-Диметил-3-тенилацетат. Смесь 5,4 *г* 3-хлорметил-2,5-диметилтиофена, 3 *г* безводного уксуснокислого натрия, 25 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревалась на водяной бане при 60° в течение 4 час. На следующий день осадок неорганической соли отфильтровывался, промывался уксусной кислотой. От фильтрата уксусная кислота отогнана в вакууме, к остатку добавлена вода; смесь проэкстрагирована несколько раз бензолом. Соединенные бензольные вытяжки продукта реакции промыты водой, бензол

отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 3,8 *г* бесцветной жидкости с т. кип. 125—128° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5120.

Найдено %: C 58,62; 58,93; H 6,44; 6,52; S 17,15; 17,13
$C_9H_{12}O_2S$. Вычислено %: C 58,69; H 6,52; S 17,40

3. **2,5-Диметил-3-тениловый спирт.** К раствору 0,02 *г* натрия в 30 *мл* абсолютного спирта добавлены 3,7 *г* 2,5-диметил-3-тенилацетата. Смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 48 час., затем спирт отгонялся в вакууме. Остаток растворен в 30 *мл* абсолютного спирта и раствор упарен в вакууме до небольшого объема, после чего в раствор пропускался CO_2 до насыщения. Нерастворившийся осадок отфильтрован, от фильтрата отогнан спирт. К остатку добавлена вода и смесь проэкстрагирована бензолом, бензол отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 2,1 *г* бесцветной жидкости с т. кип. 112—113° (10 *мм*), которая темнеет при хранении; n_D^{20} 1,5436.

Найдено %: C 59,24; 59,44; H 6,87; 6,88; S 22,12
$C_7H_{10}OS$. Вычислено %: C 59,15; H 7,04; S 22,53

Уретан. Смесь 0,7 *г* полученного спирта и 0,6 *г* фенилизоцианата нагревалась на водяной бане в течение 45 мин. По охлаждении продукт реакции затвердел. Последний перекристаллизован из гексана и затем из бензина (т. кип. 60—90°). После сушки в вакууме уретан расплавился при 76—76,5° и не давал депрессии при плавлении его в смешанной пробе с уретаном, полученным из спирта, приготовленного путем восстановления 2,5-диметил-3-тиофенальдегида. По литературным данным [3] температура плавления уретана 2,5-диметил-3-тенилового спирта 77—78°

Найдено %: C 64,03; 64,29; H 6,10; 5,97; S 12,23; 12,22; N 5,39
$C_{14}H_{15}NO_2S$. Вычислено %: C 64,37; H 5,75; S 12,26; N 5,35

4. **Хлорметилирование 2,5-диметилтиофена при помощи параформальдегида и хлористого водорода.** В смесь 75 *г* параформальдегида и 150 *мл* концентрированной соляной кислоты пропускался ток хлористого водорода при 50° до полного насыщения. Затем (при той же температуре и пропускании сильного тока HCl) в смесь постепенно введены 27,5 *г* 2,5-диметилтиофена, после чего она выдерживалась еще 1 час. 30 мин. По охлаждении смесь разбавлена ледяной водой. Продукт реакции проэкстрагирован несколько раз бензолом. Бензольный экстракт промыт водой, 5%-ным раствором KOH, снова водой и просушен над хлористым кальцием. Бензол отогнан. Остаток перегнан в вакууме. Основная масса продукта реакции перегонялась при 130—142° (13 *мм*) (41,2 *г*).

После перекристаллизации из гептана получено 34,3 *г* бесцветного вещества с т. пл. 67—68,5°. Повторная кристаллизация из гептана и гексана, а также возгонка его в токе азота не изменила его температуры плавления.

Найдено %: C 46,20; 46,26; H 5,02; 4,63; Cl 33,35; 33,87
$C_8H_{10}Cl_2S$. Вычислено %: C 45,93; H 4,78; Cl 33,97
Найдено *M* 202
Вычислено: *M* 209

3,4-Бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен — бесцветные кристаллы, не изменяющиеся при хранении, растворимые в бензоле, эфире, ацетоне, несколько труднее — в спирте, трудно растворимые в холодном гептане, не растворимые в воде. С $AgNO_3$ образует осадок AgCl. 3,4-Бис-(оксиметил)-2,5-диметилтиофен, образующийся путем гидролиза диацетоксипроизводного, получаемого при действии уксуснокислого натрия на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен, легко превращается при взбалтывании с концентрированной соляной кислотой в бис-хлорметилпроизводное 2,5-диметилтиофена.

0,8 *г* 3,4-бис-(оксиметил)-2,5-диметилтиофена взбалтывались с 8 *мл* соляной кислоты в течение 20 мин. Смесь затем проэкстрагирована бензолом. Бензольный раствор промыт водой, раствором бикарбоната натрия, водой и просушен над $MgSO_4$. Бензол отогнан. В остатке 0,8 *г* вещества. После перекристаллизации из гептана получено 0, 5 *г* с т. пл. 67—68°. Смешанная проба его с 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофеном расплавилась также, 0,5 *г* вещества вновь перекристаллизованы из гексана — выделено 0,35 *г* с т. пл. 67—68,5°.

5. **Хлорметилирование 2,5-диметилтиофена при помощи хлорметилового эфира.** Смесь 10 *г* 2,5-диметилтиофена, 14,4 *г* хлорметилового эфира и 30 *мл* ледяной уксусной кислоты выдерживалась сначала при температуре 0—10° при размешивании мешалкой в течение 30 мин. а затем при температуре 23°—2 часа. Реакционная смесь была вылита в воду со льдом. Продукт реакции путем взбалтывания с бензолом переведен в бензольный раствор. Последний промыт водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и снова водой. После сушки над $MgSO_4$ бензол отогнан и остаток перегнан в вакууме. При 13 *мм* выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 96—98°; 7,6 *г*; бесцветная жидкость, лакриматор
Фр. II, т. кип. 110—150°; 2,5 *г*; частично затвердела
Фр. III, т. кип. 155—184°; 1,2 *г*; смесь твердого вещества и масла
Остаток в колбе 1,7 *г*

В результате повторной разгонки фракций I и II получено 7,3 *г* вещества с т. кип. 96—100° (13 *мм*) и небольшое количество вещества с т. пл. 66,5—67,5° (после перекристаллизации из гептана). Из фракции III не удалось выделить чистого индивидуального продукта. Продукт с т. кип. 96—100° (13 *мм*) — бесцветная жидкость, темнеет при стоянии, обладает свойствами лакриматора; n_D^{20} 1,5482; выход 51% (от теорет.).

6. **Взаимодействие 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена с 2,5-диметилтиофеном в присутствии хлористого алюминия.** Смесь 4,2 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена, 5 *г* 2,5-диметилтиофена, 35 *мл* сероуглерода и 0,2 *г* $AlCl_3$ выдерживалась при комнатной температуре при размешивании мешалкой в течение 4 час. и затем оставлена на ночь. На следующий день отогнан сероуглерод, к остатку добавлена вода и бензол. Бензольный слой отделен, промыт водой, 5%-ным раствором соды, водой, просушен над $MgSO_4$ и бензол отогнан. Остаток — 6,4 *г* твердого вещества, которое после перекристаллизации из гептана плавилось при 160—170°. При перегонке в вакууме (3—4 *мм*) вещество начало кипеть ~200°, быстро застывая в отводной трубке перегонной колбы. Продукт растворен в горячем гептане. По охлаждении выделились бесцветные кристаллы, которые плавились при 174—175° (начиная изменяться при 171°). Смешанная проба последних с продуктом с т. пл. 174—175°, полученным при конденсации 2,5-диметилтиофена с 2,5-диметил-3-тенилхлоридом по Фриделю—Крафтсу, расплавилась без депрессии.

7. **Конденсация 3-оксиметил-2,5-диметилтиофена с 2,5-диметилтиофеном.** К охлаждаемой в снегу смеси 2 *г* 2,5-диметилтиофена и 1,65 *г* 3-оксиметил-2,5-диметилтиофена добавлено 30 *мл* смеси, приготовленной из равных по весу количеств ледяной уксусной и концентрированной серной кислот. После двух дней выдержки смеси при комнатной температуре выделившийся в виде мелких кристаллов продукт реакции отфильтрован; он растворен в горячем гептане. При охлаждении из раствора выделились мелкие бесцветные кристаллы (0,3 *г*); они перекристаллизованы из спирта (продукт трудно растворим в горячем спирте), после чего вещество плавилось при 170—173°. Смешанная проба последнего с веществом с т. пл. 174—175°, полученным путем взаимодействия 2,5-диметилтиофена с 3-хлорметил-2,5-диметилтиофеном в присутствии $AlCl_3$, расплавилась без депрессии.

Найдено %: C 66,35; 66,68; H 6,57; 6,69
$C_{20}H_{24}S_3$. Вычислено %: C 66,66; H 6,67

В другом опыте, проведенном в тех же условиях, наряду с вышеописанным продуктом, удалось выделить небольшое количество вещества с т. пл. 48°, которое плавилось без депрессии в смеси с продуктом с т. пл. 48—48,5°, выделенным в реакции конденсации 2,5-диметилтиофена с 2,5-диметил-3-тенилхлоридом.

8. **Получение замещенных дитиенилметана по Фриделю-Крафтсу.** К смеси 5,1 *г* 2,5-диметилтиофена и 7,3 *г* 2,5-диметил-3-метилхлорида в 35 *мл* сероуглерода добавлено 0,2 *г* хлористого алюминия; смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 3 час. при размешивании, затем к ней добавлено еще 0,3 *г* хлористого алюминия. На следующий день она нагревалась при 40—50° в течение 30 мин. По охлаждении смесь разложена ледяной водой, сероуглеродный слой отделен от водного, водный слой проэкстрагирован несколько раз бензолом. Соединенные сероуглеродные и бензольные растворы промыты водой и просушены над хлористым кальцием. Растворители отогнаны. Остаток — твердое вещество — перекристаллизовано из гептана. Получено 2,8 *г* кристаллов с т. пл. 150—158° (мокнет ранее). От маточного гептанового раствора отогнан гептан до небольшого объема. При охлаждении выделились кристаллы (1,5 *г*) с т. пл. 42—46°. При упаривании фильтрата выделилось еще 1,9 *г*. Продукт с т. пл. 42—46° перегнан в вакууме: он кипел при 150° (6 *мм*). Перегнанный продукт после повторных кристаллизаций из спирта плавился при 48—48,5°. Вещество растворимо в бензоле, ацетоне, эфире, в горячем спирте, горячем гептане, не растворимо в воде.

Найдено %: C 66,23; 66,41; H 6,78; 6,82; S 26,82; 26,85
$C_{13}H_{16}S_2$. Вычислено %: C 66,10; H 6,77; S 27,1
Найдено: *M* 238
Вычислено: *M* 236

2,8 *г* вещества с т. пл. 150—158° (см. выше) подвергнуто перегонке в вакууме при 4 *мм*; вещество кипело при 195—207°, причем быстро затвердевало в отводной трубке перегонной колбы, затрудняя тем самым перегонку. Перегнанный продукт перекристаллизован из гептана, после чего он плавился при 174—175° (начинает изменяться при 172°)

Найдено %: C 66,74; 66,59; H 6,84; 6,67; S 26,29; 27,01
$C_{20}H_{24}S_3$. Вычислено %: C 66,66; H 6,67; S 26,66
Найдено: *M* 351
Вычислено: *M* 360

Вещество растворимо в эфире, бензоле, трудно растворимо в гептане и горячем спирте.

9. **Хлорметилирование 2,5-диметилтиофена при помощи формалина и концентрированной соляной кислоты в присутствии $ZnCl_2$.** В смесь 11,2 *г* 2,5-диметилтиофена, 5 *г* концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,18) и 10 *г* $ZnCl_2$ (безводного), охлаждаемую в бане с ледяной водой, прибавлено по каплям 4,5 *г* 37%-ного формалина в течение 15 мин., после чего смесь выдерживалась при размешивании мешалкой в течение 45 мин. и затем при 60° — в течение 3 час. По охлаждении к смеси добавлена вода, бензол и эфир. Органический слой отделен от водного, последний проэкстрагирован несколько раз эфиром и бензолом. Объединенные бензольно-эфирные экстракты промыты несколько раз водой, растворители отогнаны в вакууме. Остаток (частично закристаллизовавшийся) разбавлен небольшим количеством эфира. Не растворившаяся в эфире часть продукта реакции отфильтрована, промыта несколько раз небольшими количествами эфира (эфирный фильтрат А); получено 3,1 *г* бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 150—164°. После перекристаллизации из спирта и затем из гептана т. пл. 165—170° (изменение наступает при 158°). Вещество перегонялось в вакууме при 4 *мм* при 205—215°,

быстро застывая в отводной трубке колбы. Перегнанный продукт после кристаллизации из ацетона расплавился при 170—172,5° (смокание начиналось с 167°). Смешанная проба его с веществом, полученным из 2,5-диметилтиофена и его бис-(хлорметил)производного, расплавилась при 170—174°. От эфирного фильтрата (А) отогнан эфир. Остаток перегнан в вакууме. При 10 *мм* выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 157—165°; 3,8 *г*
Фр. II, т. кип. 165—240°; 0,45 *г*
Остаток в колбе 1,3 *г*

3,8 *г* фракции I перегнаны еще раз. При 4 *мм* продукт перегонялся при 134—135°. Получено 3,5 *г* кристаллического вещества; после перекристаллизации из гептана оно расплавилось при 48,5° и не дало депрессии при плавлении его смешанной пробы с продуктом с т. пл. 48°, выделеным при конденсации 2,5-диметилтиофена с его моно-(хлорметил)производным в присутствии $AlCl_3$

Найдено %: C 66,03; 66,07; H 6,99; 6,97; S 27,11; 27,28
$C_{13}H_{17}S_2$. Вычислено %: C 66,10; H 6,77; S 27,11

10. Конденсация бензилового спирта с 2,5-диметилтиофеном. В раствор 5,6 *г* 2,5-диметилтиофена, 11 *г* бензилового спирта в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты, охлаждаемый в бане со льдом, добавлена смесь 25 *г* ледяной уксусной кислоты и 25 *г* концентрированной серной кислоты; смесь оставлена при комнатной температуре на три дня и затем вылита в ледяную воду. Выделившееся масло путем взбалтывания с бензолом переведено в раствор. Последний промыт водой, 5%-ным раствором соды и снова водой. Бензол отогнан. Остаток перегнан в вакууме:

Фр. I, т. кип. 60—120° (10 *мм*); 9,7 *г*
Фр. II, т. кип. 130—160° (5 *мм*); 2,4 *г*
Фр. III, т. кип. 160—190° (5 *мм*); 2,1 *г*

Фракция III — мало подвижное масло, которое при хранении в холодильнике частично закристаллизовалось. Вещество растворено в горячем спирте. При охлаждении из спиртового раствора выделились кристаллы с т. пл. 68—69° (смокает при 67°). Смешанная проба кристаллов с 2,5-диметил-3,4-дибензилтиофеном (см. ниже) при плавлении не дала депрессии.

11. Получение 2,5-диметил-3,4-дибензилтиофена. В растворе 5 *г* ди-(хлорметил)производного с т. пл. 68° в 20 *мл* сухого бензола введены небольшими порциями при размешивании мешалкой и охлаждении в бане со льдом 3,2 *г* безводного хлористого алюминия. После добавления 10 *мл* бензола смесь оставлена при комнатной температуре на несколько часов и затем разложена водой и соляной кислотой. Бензольный слой отделен, водный — проэкстрагирован бензолом. Соединенные бензольные растворы промыты водой, раствором соды, бензол отогнан. В остатке — темно-красная жидкость. При перегонке ее в вакууме получены фракции:

Фр. I, т. кип. 118—120° (5 *мм*); 0,45 *г*
Фр. II, т. кип. 187—191° (5 *мм*); 3 *г* (твердое вещество)
Фр. III, т. кип. 191—220° (5 *мм*); небольшое количество красного масла

Фракция II перекристаллизована из спирта. Получено 1,9 *г* бесцветных кристаллов т. пл. 68—69°, которая не изменилась при повторной перекристаллизации.

Найдено %: C 82,64; 82,72; H 6,82; 7,05; S 11,32; 11,13
$C_{20}H_{20}S$. Вычислено %: C 82,19; H 6,85; S 10,96

12. Хлорметилирование 2,5-диэтилтиофена. В смесь 34 *мл* 38%-ного формалина и 45 *мл* концентрированной соляной кислоты пропускался сильный ток хлористого водорода до насыщения и затем при температуре 30° постепенно прибавлялось 10 *г* 2,5-диэтилтиофена. Смесь выдержива-

лась еще 2 часа при пропускании хлористого водорода, после чего разбавлялась ледяной водой и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, раствором бикарбоната натрия, сушился над хлористым кальцием. Эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме (9 *мм*)

Фр. I, т. кип. 128—134°; небольшое количество
Фр. II, т. кип. 138—148°; 10,9 *г* (твердое вещество)

Фракция II перекристаллизована из гептана; получено 6 *г* вещества с т. пл. 53°. Из маточного раствора выделено 2,6 *г* вещества с т. пл. 52—54° После повторных кристаллизаций температура плавления вещества 53—54°.

Найдено %: С 50,54; 50,67; Н 5,86; 5,75
$C_{10}H_{14}Cl_2S$. Вычислено %: С 50,63; Н 5,91

3,4 Бис-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофен растворим в бензоле, в горячем спирте, несколько труднее — в гептане.

13. Хлорметилирование 2,5-ди-трет. бутилтиофена. В смесь 40 *г* формалина (37%), 20 *мл* концентрированной соляной кислоты и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты пропускался ток хлористого водорода до насыщения и затем при 50—55° в нее постепенно (в течение 55 мин.) добавлено 25,5 *г* 2,5-ди-третбутилтиофена. После выдержки при 50—55° в течение часа и затем еще в течение часа при комнатной температуре охлажденная смесь вылита в ледяную воду. Продукт реакции выделился в виде кристаллов. Последние отфильтрованы, промыты водой. Сырой продукт весил 39 *г*. Вещество хорошо растворимо в бензоле, ацетоне, гептане, горячей уксусной кислоте. После перекристаллизации из уксусной кислоты вещество расплавилось при 86—86,5°. Выход, считая на перекристаллизованный продукт, составлял 55%

Найдено %: С 57,48; 57,46; Н 7,29; 7,35
$C_{14}H_{22}Cl_2S$. Вычислено %: С 57,34; Н 7,51

Других индивидуальных продуктов, получающихся в описанных условиях хлорметилирования 2,5-ди-третбутилтиофена, выделить не удалось.

14. Восстановление 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена. 50 *г* хлористого олова смешаны со 100 *мл* уксусной кислоты, и в смесь пропускался хлористый водород до насыщения, пока все взятое количество $SnCl_2$ не перешло в раствор. Последний профильтрован и к нему добавлено небольшими порциями 10,4 *г* продукта хлорметилирования 2,5-диметилтиофена с т. пл. 68°. Раствор при этом слегка разогревался и постепенно приобретал красновато-бурую окраску. На следующий день смесь была вылита в воду. Выделившееся зеленовато-желтое масло путем взбалтывания с эфиром переведено в раствор, который затем взбалтывался с 40%-ным раствором едкого кали и с водой. После сушки над хлористым кальцием эфир отогнан. Остаток перегнан в вакууме. Получено 4,4 *г* вещества с т. кип. 75—78° (13—14 *мм*); n_D^{20} 1,5205

Найдено %: С 68,63; 68,64; Н 8,47; 8,53; S 22,46; 22,76
$C_8H_{12}S$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57; S 22,85

Полученное соединение не изменяется при действии хлористого ацетила в присутствии хлорного олова.

15. Хлорметилирование бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метана. 3 *г* вещества с т. пл. 47—48°, полученного при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена формалином и соляной кислотой в присутствии хлористого цинка, растворены в 40 *мл* ледяной уксусной кислоты и к раствору прибавлены при охлаждении ледяной водой 3 *г* свежеперегнанного хлорметилового эфира. Смесь затем нагревалась в течение 2 час. на водяной бане при 60°; выделившийся кристаллический осадок отфильтрован, промыт уксусной кислотой. Сырого продукта получено 4 *г*, температура

плавления его 167—169° (мокнет, начиная с 155°). После повторной кристаллизации из гептана вещество расплавилось при 172,5—173

Найдено %: C 54,31; 54,46; H 5,26; 5,37
$C_{15}H_{18}S_2Cl_2$. Вычислено %: C 54,05; H 5,40

16. Восстановление 2,5, 2′,5′-тетраметил-3,3′-дитиенилкетона. Полученные нами по методу Быу-Хой и Нгуэн-Хоана соединения: кислота (VII) имела т. пл. 116—117° (из водного спирта), хлорангидрид (VIII) имел т. кип. 103—105° (12 *мм*) и кетон (IX) — т. пл. 63—64° (из спирта). Кетон (IX) был синтезирован и по методу Хартафа и Козака [12] действием P_2O_5 на смесь кислоты (VII) и 2,5-диметилтиофена; и в этом опыте полученный кетон расплавился при 63°. В вышеупомянутой работе [11] указаны следующие константы: для кислоты (VII) т. пл. 117—118°, для хлорангидрида (VIII) т. кип. 144—145° (13 *мм*) и для кетона (IX) т. пл. 79°.

2,5-Диметилтиофен, используемый нами для синтеза кетона, получался из 2-метилтиофена по методу Кинга и Норда [5]. Образец, полученный этим путем, был перегнан на колонке в 17 теоретических тарелок; т. кип. 136,5° (754 *мм*); n_D^{20} 1,5134; d_4^{19} 0,9860.

В другом опыте получения кетона нами был взят 2,5-диметилтиофен, синтезированный из ацетонилацетона и перегнанный на колонке в 17 теоретических тарелок; т. кип. 136,9° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5127; d_4^{19} 0,9859; полученный из него 2,2′,5,5′-тетраметил-3,3′-дитиенилкетон расплавился также при 63—63,5°.

Найдено %: C 62,11; 62,19; H 5,66; 5,65; S 25,51; 25,53
$C_{13}H_{14}OS_2$. Вычислено %: C 62,40; H 5,60; S 25,60

К смеси 3,7 *г* кетона и 30 *мл* диэтиленгликоля, помещенной в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, добавлено 2,7 *мл* 100%-ного гидразингидрата. После 25-минутной выдержки при комнатной температуре в смесь введено 3 *г* KOH, после чего она нагревалась на металлической бане около часа при температуре 133—134°. Затем колба была соединена с нисходящим холодильником и нагревание продолжалось (около 2 час.) до тех пор, пока температура не достигала 195°. Смесь выдерживалась при этой температуре 3 часа. По охлаждении она была разбавлена ледяной водой. Выделившийся при этом твердый продукт отфильтрован, промыт водой и высушен. После перегонки его в вакууме получено 1,5 *г* кристаллического вещества с т. кип. 172° (13 *мм*). При перекристаллизации продукта из спирта выделено 1,1 *г* вещества с т. пл. 47—48°. После повторных кристаллизаций из спирта температура плавления его не изменилась. Смешанная проба его с веществом того же состава (т. пл. 48°), полученного другим путем (см. схему 1), расплавилась без депрессии

ВЫВОДЫ

1. Изучено хлорметилирование 2,5-тиоксена смесью формалина и соляной кислоты или хлорметиловым эфиром. В числе продуктов реакции соединения с т. пл. 72°, описанного Быу-Хой и Хоан, авторами не обнаружено.

2. При хлорметилировании 2,5-тиоксена в присутствии хлористого цинка образуются соединения, по составу соответствующие бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метану и 3,4-бис-(2,5-диметил-3-тиенил)-2,5-диметилтиофену. Эти соединения получаются также при взаимодействии 2,5-тиоксена с 2,5-диметил-3-тиенилхлоридом в присутствии хлористого алюминия или с 2,5-диметил-3-тиениловым спиртом в присутствии серной кислоты.

3. Соединение с т. пл. 48,5° получено также восстановлением 2,2′,5,5′-тетраметил-3,3′-дитиенилкетона.

4. При хлорметилировании 2,5-диэтилтиофена и 2,5-ди-трет.бутилтиофена в условиях, выбранных авторами, были получены соответствующие бис-(хлорметил)замещенные диалкилтиофены. Образования в этих условиях замещенных дитиенилтиметана не наблюдалось.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lock, Ber. **74**, 1568 (1941).
2. Ng. Buu-Hoi, Nghyen Hoan, Rec. trav. chim. **68**, 5 (1949).
3. E. V. Brown, I. A. Blanchette, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3414 (1950).
4. R. Gaertner R. G. Tonkyn, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5872 (1951).
5. J. King, F. Nord, J. Org. Chem. **14**, 638 (1949).
6. W. Steinkopf, J. Poulsson, O. Herdey, Ann. **536**, 128 (1938).
7. P. Pfeiffer, S. Sergiewskaja, Ber. **44**, 1110 (1911); J. L. Wood, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2674 (1940).
8. A. Peter, Ber. **17**, 1341 (1884).
9. P. Cagniant, P. Cagniant, Bull. **1953**, 713.
10. P. Cagniant, P. Cagniant, Bull. **1952**, 713.
11. Ng. Buu-Hoi, Nghyen Hoan, Rec. trav. chim. **67**, 309 (1948).
12. H. D. Hartough, A. J. Kosak, J. Am. Chem. Soc. **69**, 3098 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. И. ИВАНОВ и Н. Я. ЛЕНШИНА

К ВОПРОСУ ОБ ИОННОМ ОБМЕНЕ НА ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Природные и выделенные из растительных тканей целлюлозы обладают способностью поглощать катионы из растворов нейтральных солей. Рядом авторов [1—3] было показано, что если целлюлозу погрузить в раствор соли, то раствор становится кислым. В настоящее время ионный обмен на целлюлозе приобретает большой теоретический интерес и практическое значение. Природа обменной способности целлюлозы до сих пор остается мало выясненной. Одни авторы [4, 5] считают, что ионный обмен на целлюлозе происходит за счет присутствия в ней неорганических веществ (золы). Другие [6, 7] полагают, что ионный обмен на целлюлозе обусловлен наличием нецеллюлозных составляющих (пектиновых веществ и других). Развивается точка зрения, что обменная способность целлюлозы является свойством самой целлюлозы. С этой целью исследовались целлюлозы, свободные от неорганических катионов, способных к ионному обмену. В ряде своих работ авторы [8] показали, что ионнообменные свойства зависят от кислой природы целлюлозы; они считают, что кислые свойства целлюлозы могут увеличиваться в процессе выделения ее из природных материалов.

Сукне и Гаррис [9] исследовали различные образцы хлопковой целлюлозы. В качестве исходных образцов они использовали хлопковую целлюлозу, освобожденную от неорганических веществ и свободную от пектиновых веществ. Исследования Сукне и Гаррис показали, что помимо COOH-групп, принадлежащих пектиновым веществам, сама целлюлоза содержит COOH-группы; ими было найдено, что обменная способность целлюлозы, свободной от неорганических веществ, равна 0,066 *мг-экв/г*, а обменная способность целлюлозы, свободной от пектиновых веществ, равна 0,011 *мг-экв/г* Исходная хлопковая целлюлоза имела обменную способность, равную 0,046 *мг-экв/г*. Обмен за счет катионов неорганических веществ не превышал 0,004 *мг-экв/г*. Авторы [10, 11] отмечают, что COOH-группы в окисленных целлюлозах взаимодействуют с поливалентными катионами, образуя соли «целлюлозной кислоты». В ряде работ [12—14] указывается на ионообменные свойства окисленных целлюлоз. В настоящее время более тонкие химические исследования позволили определить в целлюлозе COOH-группы. Оказалось, что целлюлоза, приготовленная по Коррэю и Грэю, содержит 0,004 *мг-экв/г*, медицинская вата —0,02 *мг-экв/г* [8], сульфатная целлюлоза—0,072 *мг-экв/г* [7] COOH-групп.

До сих пор выделить целлюлозу, которая не содержала бы COOH-групп, не удалось. Анализ наиболее чистых целлюлоз показал, что на каждые 1000 глюкозных остатков цепи макромолекулы целлюлозы содержится 2—3 COOH-группы [15]. Если бы COOH-группы принадлежали только остаткам сопутствующих целлюлозе веществ, как это предполагают некоторые авторы [6,7], то они не могли бы влиять на резкое изменение скорости деполимеризации целлюлозы в первые минуты при обработке кислыми растворами. Поэтому полагают, что эти функциональные группы принадлежат отдельным звеньям макромолекулы целлюлозы. Схематически это можно представить следующей формулой [16]:

Точками обозначены неизменные остатки глюкозы «ангидро-*d*-глюкоза».

Имеются ли COOH-группы в целлюлозной молекуле, не выделенной из растения, установить не удалось. Химическая структура целлюлозы, с которой имеют дело прак-

тики, а также целлюлоза, предназначенная для тонких химических исследований, всегда будет содержать иные функциональные группы помимо ОН-групп и конечных СОН-групп. Незначительное содержание СООН-групп оказывает большое влияние на свойства целлюлозы и изделий, получаемых из нее. Значительное место отводится вопросу зольности в целлюлозных материалах, так как присутствие неорганических веществ влияет на вязкость, изоляционные свойства, накрашиваемость целлюлозы и т. п. [5, 6]. На основании этого можно предположить, что ионный обмен на целлюлозе, свободной от неорганических ионообменных катионов, происходит за счет СООН-групп. С целью выяснения этих вопросов нами начаты исследования ионообменных свойств хлопковой целлюлозы и окисленных целлюлоз, с различным содержанием СООН-групп. Карбоксильные группы определялись СА-ацетатным методом [17—19].

В качестве исходных растворов были выбраны хлориды Ni^{++} и Fe^{+++} 0,005 *М* концентрации. Растворы пропускались через колонку катионита, снаряженную целлюлозой, высотой 100 *мм*, диаметром 10 *мм*, со скоростью 3 $мл \cdot см^{-2}/мин^{-1}$. Общая обменная емкость определялась по разности концентрации катионов исходного раствора и фильтрата. Поглощение велось до тех пор, пока концентрация катиона в фильтрате не становилась равной концентрации исходного раствора. Фильтрат собирался порциями по 25 *мл*. Поглощение Ni^{++} велось из раствора, имеющего pH 6,6, а Fe^{+++} — из раствора, pH которого был равен 1,4. В обоих случаях достигалась величина общей обменной емкости. Экспериментальные данные о поглощении целлюлозой и окисленными целлюлозами Ni^{++} и Fe^{+++} приведены в таблице, как средние из ряда определений.

Таблица

Поглощение Ni^{++} и Fe^{+++} хлопковой целлюлозой и окисленными целлюлозами

Наименование образца	СООН-группы в *мг-экв*/100 *г* обр.	Поглощение	
		Ni^{++} в *мг-экв*/100 *г* обр.	Fe^{+++} в *мг-экв*/100 *г* обр.
Хлопковая целлюлоза	1,5	1,3	50
Окисленные целлюлозы			
1	56	53	43
2	220	200	58
3	280	215	46

Как видно из таблицы, поглощение Ni^{++} из нейтрального раствора согласуется с содержанием СООН-групп в образце. Совершенно отлично ведет себя Fe^{+++}. В этом случае поглощение составляет $\sim$ 50 *мг-экв*/100 *г* и приблизительно одинаково для всех образцов. Из этого следует, что механизм поглощения Fe^{+++} целлюлозой иной, чем Ni^{++}. Отличный характер поведения Fe^{+++} представляет общий интерес для выяснения механизма поглощения целлюлозой гидратов окисей металлов.

Так как ионный обмен на целлюлозе имеет место во многих процессах и влияет на свойства целлюлозы и изделий из нее, то мы более подробно занялись изучением этого вопроса. Целлюлоза также находит широкое применение в хроматографии. Наряду с разделением аминов, аминокислот и других органических веществ методами распределительной хроматографии в настоящее время применяется разделение этих веществ методами ионного обмена [20—23]. Изучение ионного обмена внесет новое в вопросы хроматографии на целлюлозе и ее производных, а также позволит выяснить зависимость свойств целлюлозы от наличия в ней различных катионов. Работа в этой области продолжается.

ВЫВОДЫ

1. Ионный обмен на целлюлозе, свободной от неорганических ионнообменных катионов, происходит за счет СООН-групп.
2. Механизм поглощения целлюлозой Fe^{+++} иной, чем Ni^{++}.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Runge, Farbenchemie, 1834.
2. J. Koltgoff, Pharm. weekblad 58, 233 (1921).
3. H. Masters, J. Chem. Soc. 1922, 122, 2026.
4. E. Percival, A. Cuthberston, J. Am. Chem. Soc. 52, 3448 (1930).
5. H. F. Church, J. Soc. Chem. Ind. 66, 221 (1947).
6. D. McLean, L. Wooten, Ind. Eng. Chem. 31, 1138 (1939).
7. В. И. Юрьев, С. С. Позин и Г. М. Скурихина, Материалы Центр. научно-исслед. ин-та бумаги 37, 83 (1948).
8. E. Heymann, G. Rabinow, J. Phys. Chem. 45, 1152 (1941).
9. A. Sookne, M. Harris, J. Res. Nat. Bur. St. 26, 205 (1941).
10. O. Pfeiffer, D. Krüger, Ang. Chem. 59, 277 (1947).
11. W. Kenyon, C. Unruh, J. Am. Chem. Soc. 64, 127 (1942).
12. Датск. пат. 74351 (1954).
13. Association technique ind. papetière, Bulletin, 1953, стр. 118—120.
14. G. Davidson, T. Nevell, J. Text. Inst. 39, 159 (1948).
15. E. Husemann, O. H. Weber, J. prakt. Chem. 159, 339 (1942).
16. В. И. Иванов, Бум. пром. № 12 (1954).
17. M. Lüdtke, Z. ang. Chem. 48, 650 (1935).
18. E. Heymann, G. Rabinow, Trans. Faraday Soc. 38, 209 (1942).
19. B. Meesook, C. B. Purves, Paper trade J. 123, 35 (1946).
20. F. C. McIntire, J. Schenck, J. Am. Chem. Soc. 70, 1193 (1948).
21. J. Guthrie, Ind. Eng. Chem. 44, 2187 (1952).
22. Canadian Textile J. 70, № 11, 75 (1953).
23. J. Guthrie, C. Hoffpauir, J. Biol. Chem. 178, 207 (1949).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 9. О ДЕЙСТВИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА НА ЭФИРЫ ДИАЛКИЛБОРНЫХ И АЛКИЛБОРНЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ ДИАЛКИЛБОРХЛОРИДОВ И ЭФИРОВ АЛКИЛХЛОРБОРНЫХ КИСЛОТ

Эфиры диалкилборных кислот вступают в реакцию с пятихлористым фосфором, причем образуются диалкилборхлориды, галоидный алкил и хлорокись фосфора. Реакция выражается уравнением:

$$RR'BOC_4H_9 + PCl_5 \rightarrow RR'BCl + C_4H_9Cl + POCl_3.$$

Этим методом получен из н.бутилового эфира ди-н.бутилборной кислоты ди-н.бутилборхлорид $(C_4H_9)_2BCl$, а из н.бутилового эфира н.пропил-н.бутилборной кислоты — н.пропил-н.бутилборхлорид:

$$\begin{matrix} n\text{-}C_3H_7 \diagdown \\ \quad BCl \\ n\text{-}C_4H_9 \diagup \end{matrix}$$

Дибутилборхлорид был ранее получен действием хлористого водорода на три-н. бутилбор [1]. Соединения данного типа с различными алкильными радикалами до сих пор не были описаны.

Так же гладко реагируют с пятихлористым фосфором эфиры алкилборных кислот, превращаясь, при применении одного эквивалента хлорида, в эфиры алкилхлорборных кислот согласно уравнению:

$$RB(OC_4H_9)_2 + PCl_5 \rightarrow RB\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OC_4H_9 \end{matrix} + C_4H_9Cl + POCl_3.$$

Таким путем получены н.бутиловые эфиры н.пропилхлорборной кислоты и н.бутилхлорборной кислоты, являющиеся первыми представителями нового типа соединений, в которых бор связан одновременно с алкильным радикалом, атомом галоида и алкоксильной группой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфера азота.

Ди-н.бутилборхлорид. К н.бутиловому эфиру ди-н.бутилборной кислоты (16,8 *г*), помещенному в трехгорлую колбу, снабженную вводом для азота и обратным холо-

дильником, прибавляют порциями 17,6 *г* пятихлористого фосфора. По окончании реакции, идущей с саморазогреванием, отгоняют в вакууме хлористый н.бутил и хлорокись фосфора, собирая их в приемник, охлажденный твердой двуокисью углерода, и затем фракционируют остаток. Получено 12 *г* ди-н.бутилборхлорида с т. кип. 58—60° (12 *мм*), что составляет 89% от теорет. При повторной перегонке вещество кипело при 59,5—60° (12 *мм*); при атмосферном давлении т. кип. 172—174°. Литературные данные: т. кип. 173° [1], d_4^{20} 0,8590. Вещество воспламеняется на воздухе

Найдено %: B 6,75; Cl 22,53
$C_8H_{18}BCl$. Вычислено %: B 6,74; Cl 22,09

В опыте получены н.бутилхлорид и хлорокись фосфора.

н.Пропил-н.бутилборхлорид. Опыт ведут аналогично предыдущему. Взято 13,3 *г* н. бутилового эфира н.пропил-н.бутилборной кислоты [2] и 15 *г* пятихлористого фосфора. Получено 5,1 *г* н. пропил-н. бутилборхлорида с т. кип. 57—61° (28 *мм*); выход 50% от теорет. При повторной перегонке вещество кипело при 60—61° (28 *мм*), d_4^{20} 0,8503. Вещество воспламеняется на воздухе

Найдено %: B 7,27; Cl 24,55
$C_7H_{16}BCl$. Вычислено %: B 7,39; Cl 24,21

В опыте получены н. бутилхлорид и хлорокись фосфора.

н.Бутиловый эфир н.бутилхлорборной кислоты. Опыт проводился аналогично предыдущим. Взято 20,2 *г* н.бутилового эифра н.бутилборной кислоты и 19,6 *г* пятихлористого фосфора. Получено 12,8 *г* н. бутилового эфира н.бу. .хлорборной кислоты с т. кип. 68—70° (13 *мм*), что составляет 78% от теорет. После повторной перегонки вещество кипело при 64—65° (10 *мм*); d_4^{20} 0,9025

Найдено %: B 6,27; Cl 20,03
$C_8H_{18}BOCl$. Вычислено %: B 6,13; Cl 20,09

В опыте получено 8,5 *г* н.бутилхлорида и 8,7 *г* хлорокиси фосфора.

н.Бутиловый эфир н.пропилборной кислоты. К 160 *г* метилбората, разбавленными 400 *мл* эфира при охлаждении до —70°, прибавлялся эфирный раствор н.пропилмагний хлорида, приготовленный из 36 г магния, 116 *г* хлористого н.пропила и 600 *мл* эфира. Реакционная масса разлагалась 10%-ной соляной кислотой, от эфирного слоя отгонялся растворитель. К остатку добавлено 400 *мл* н.бутилового спирта. После отгонки азеотропной смеси бутилового спирта с водой и бутилового спирта остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 132 *г* н.бутилового эфира н.пропилборной кислоты с т. кип. 86—90° (10 *мм*); выход равен 44%. После повторной перегонки эфир имеет т. кип. 82—83° (7 *мм*); d_4^{20} 0,8152

Найдено %: B 5,57
$C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: B 5,41

н.Бутиловый эфир н.пропилхлорборной кислоты. Опыт проводился аналогично первому. Взято 20,7 *г* н.бутилового эфира н.пропилборной кислоты и 21,5 *г* пятихлористого фосфора. Получено 14 *г* н.бутилового эфира н.пропилхлорборной кислоты с т. кип. 59—67° (25 *мм*), что составляет 83% от теорет. После повторной перегонки вещество имело т. кип. 60,6—61° (22 *мм*); d_4^{20} 0,8999

Найдено %: B 6,83; Cl 22,15
$C_7H_{16}BOCl$. Вычислено %: B 6,66; Cl 21,82

В опыте получены н.бутилхлорид и хлорокись фосфора.

ВЫВОДЫ

1. Эфиры диалкилборных кислот реагируют с пятихлористым фосфором с образованием диалкилборхлоридов.
2. Эфиры алкилборных кислот реагируют с пятихлористым фосфором с образованием эфиров алкилхлорборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Booth, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 74, 1415 (1952).
2. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1124.

А. Д. ПЕТРОВ, В. Л. СУЩИНСКИЙ и М. И. ШЕБАНОВА

ТРЕТИЧНЫЕ МОНО- И ДИФТОРАЛКИЛЫ В МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Как известно, фтористые алкилы или вовсе не дают гриньяровых реагентов или образуют их, даже и в жестких условиях, с ничтожными выходами [1]. Недавно нами проводилась конденсация третичных моно- и дихлоридов с галогенидами аллильного типа в присутствии магния по схеме Яворского [2]. Было установлено, что и галогениды, не способные вследствие особенностей строения радикалов к образованию гриньяровых реагентов, в указанных условиях вступают в реакцию конденсации и образуют олефиновые углеводороды, хотя обычно с невысокими выходами. Учитывая, что энергия связи C—F (102 *кал/мол*) значительно выше энергии связи C—Cl (77,9 *кал*), мы решили изучить реакцию конденсации таких третичных моно- и дифторалкилов, аналоги которых в форме хлоридов уже были исследованы ранее. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что расчеты наши оправдались и что замена хлора на фтор

Таблица 1

Формула фторалкилов	Реагенты	Продукт реакции	Выход в %	Выход в % в случае хлоридов	Лит. ссылки
$CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-F$	$Mg + ClCH_2-CH=CH_2$	$CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$ (I)	10,3	4,5	[4]
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-F$	Mg	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ (II)	18	6	
	$ClMgCH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (III)	24	8	
$CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)(F)-CH_2-CH_2-CH_3$	$Mg + ClCH_2-C(CH_3)=CH_2$	$CH_2=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(C(CH_3)_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ (IV)	42	20	[5]
	$Mg + ClCH_2-CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH_2-C(CH_3)(C(CH_3)_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ (V)	36,4	—	
$CH_3-CH_2-C(CH_3)(F)-C(CH_3)(F)-CH_2-CH_3$	$Mg + ClCH_2-CH=CH_2$	$CH_3-CH_2-C(CH_3)(CH_2CH=CH_2)-C(CH_3)(CH_2CH=CH_2)-CH_2-CH_3$ (VI)	37	10	[6]

в аналогичных по строению галоидалкилах повышает выходы в 2,5—3 раза. В случае монофторидов реакции проводились в кипящем эфире, а в случае дифторидов — при —30°. Ввиду высокой подвижности фтора в фторалкилах [3] фториды получались из олефинов (и диолефинов) и HF при низких температурах (—20 -30°) и не перегонялись, а пускались в конденсацию с аллилгалогенидами в смеси с исходными углеводородами. Свойства полученных углеводородов в сопоставлении с литературными дан-

ными приведены в табл. 2. Интересно отметить, что высокие выходы углеводородов с двумя четвертичными углеродами были достигнуты за счет повышенной энергии связи C—F, позволявшей быстро проводить реакции конденсации как при +40°, так и при —30°, и что побочное образование диолефинов из дигалоидгидринов было одним и тем

Таблица 2

Углеводороды	Найдено		Вычислено		Свойства			Лит. ссылка
	% C	% H	% C	% H	т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	
(I)	85,76	14,43	85,62	14,38	156,3 (745) 157,5—158,5	1,4311 1,4308	0,7706 0,7711	[4[
(II)	84,90	15,01	84,84	15,16	218 (750)	1,4406	0,7904	
(III)	—	—	—	—	151 (745) 151—152	1,4156 1,4143	0,7360 0,7346	[7]
(IV)	85,73	14,40	85,62	14,38	81 (9) 72—73 (6)	1,4526 1,4528	0,806 0,8055	[5]
(V)	85,21	14,51	85,62	14,38	175 (750)	1,4386	0,7698	
(VI)	86,23	14.04	86,6	13,4	146 (145) 210 (760)	1,4625 1,4620	0,8205 0,818	[6]

же, как в случае дифторгидринов, так и дихлоргидринов (реакция здесь проходила при —20°) и дибромгидринов (реакция проходила только при +35°). В последнем случае в реакцию вступал уже не дибромгидрин, а претерпевший аллильную перегруппировку монобромид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрофторирование олефинов (и диолефинов) проводилось в медном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и обратным медным холодильником, через верхний открытый конец которого загружались сухой лед и ацетон. Реактор помещался в охладительную смесь, температура в которой поддерживалась при —40°. В охлажденный реактор загружалась жидкая безводная HF. Затем через капельную воронку и холодильник приливались олефины (или диолефины) с такой скоростью, чтобы температура в реакционной смеси не превышала —30°. (Температура в рубашке холодильника поддерживалась на уровне—25°.) По окончании реакции избыточный HF удалялся продуванием азотом при 0—10°. По данным анализа на фтор выход третичных монофторидов колебался в пределах 30—60%, выход дифторида достигал 22%. Дифторгидрин из диолефина, отвечающего пинакону из разветвленного кетонметилизобутилкетона, удалось получить с выходом лишь в 10%, однако соответственного дихлоргидрина вообще не удалось получить. Неперегнанные фториды в смеси с исходными углеводородами и второй компонентной синтеза приливались к Mg в эфире в обычных условиях методики Яворского и при температурах, указанных выше. Продукты синтеза разлагались, как обычно, и фракционировались. Диолефин (VI) окислялся 3%-ным $KMnO_4$. Были идентифицированы муравьиная кислота и 3,4-диметил-3,4-диэтилгександикислота-1,6.

Найдено %: Ag 48,08; C 62,46; H 10,25
$C_{12}H_{22}O_4$. Вычислено %: Ag 48,64; C 62,61; H 9,57

Приводим свойства 3,4-диметил-3,4-дибромгексана, получавшегося действием HBr на соответственный диолефин; т. кип. 85—87° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,387

Найдено %: Br 58,76; C 36,60; H 5,98
$C_8H_{16}Br_2$. Вычисленио %: Br 58,82; C 35,04; H 5,84

При разгонке продукта конденсации этого дибромгидрина с избытком хлористого аллила был выделен только диолефин состава $C_{11}H_{20}$; т. кип. 176—178° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,8002

Найдено %: C 86,47; H 13,17
$C_{11}H_{20}$. Вычислено %: C 86,84; H 13,15

В продуктах окисления углеводорода были идентифицированы: метилэтилкетон, муравьиная и 3-метил-4-он-пентановая кислоты, чем устанавливается строение диолефина как 4,5,6-триметилоктадиена-1,5, уже получавшегося ранее [6].

ВЫВОДЫ

Установлено, что при конденсации гриньяровых реагентов с третичными галоидгидринами и двутретичными галоидгидринами, в случае замены хлора на фтор, выходы углеводородов увеличиваются в 2,5—3 раза.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Swarts, C. 1921, 3, 1437, 1936, I, 4899; H. Gilman, L. Heck, C. 1931, I, 1601.
2. А. Д. Петров и Л. Н. Лаврищева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 733; А. Д. Петров и М. П. Шебанова, ДАН 84, 72 (1952).
3. A. Henne, T. Midgley, J. Am. Chem. Soc. 58, 882 (1936).
4. А. П. Мещеряков, Е. И. Эрзютова и А. Д. Петров, ДАН 85, 111 (1952).
5. А. Д. Петров, В. Л. Сущинский и Л. Д. Коновальчиков, ЖОХ, 25, 1566 (1955).
6. А. Д. Петров и М. П. Шебанова, ЖОХ 25 1982 (1955).
7. Р. Я. Левина и Ю. Б. Коган, ЖОХ 11, 523 (1941).

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 р. 50 к.